

N° D'ORDRE : 194

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES DREUX

Ingénieur chimiste E. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALCOYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3

2^e THÈSE.

Proposition donnée par la Faculté :

LES NOUVEAUX ÉLÉMENTS CHIMIQUES

Soutenues le 18 avril 1953 devant la Commission d'examen.

Président : M. DEJARDIN.

Membres du Jury : MM. PRETTRE.

COLONGE.

MOUSSA.



IMPRIMERIE EMMANUEL VITTE

LYON

3, Place Bellecour, 3

PARIS

10, rue Jean-Bart, 10

1954

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES DREUX

Ingénieur chimiste E. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALCOYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3

2^e THÈSE.

Proposition donnée par la Faculté :

LES NOUVEAUX ÉLÉMENTS CHIMIQUES

Soutenues le 18 avril 1953 devant la Commission d'examen.

Président : M. DEJARDIN.

Membres du Jury : MM. PRETTE.

COLONGE.

MOUSSA.



IMPRIMERIE EMMANUEL VITTE

LYON

3, Place Bellecour, 3

PARIS

10, rue Jean-Bart, 10

1954

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT.

DULAC.

VANEY.

MEUNIER.

MM. SIRE.

FROMAGEOT.

LOCQUIN.

DE LARAMBERGUE.

Doyen

M. DOUIN.

Assesseur

M. EYRAUD.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, *Minéralogie*,

DOUIN, *Botanique*.

DEJARDIN, *Physique Générale*.

SOLLAUD, *Zoologie*.

THIBAUD, *Physique atomique*.

EYRAUD, *Calcul différentiel et intégral*.

THORAL, *Géologie*.

DŒUVRE, *Chimie Organique*.

CORDIER, *Physiologie*.

PRETTRE, *Chimie industrielle*.

KUHNER, *Botanique*.

COURTY, *Chimie Physique*.

MALECOT, *Mécanique Rationnelle*.

PARIS, *Chimie Minérale*.

AUMERAS, *Chimie*.

BERNARD, *Physique*.

VIRET, *Géologie*.

COLONGE, *Chimie*.



Maître de conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS.

Maitres de conférences

MM. MEUNIER P., *Chimie biologique*.

SCHNELL, *Botanique*.

JANIN, *Physique*.

MOUSSA, *Physique*.

NIGON, *Zoologie*.

M^{me} CHAIX, *Chimie physiologique*.

MM. MENTZER, *Chimie biologique*.

WAUTIER, *Zoologie*.

BRACONNIER, *Mathématiques*.

CUEILLERON, *Chimie*.

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, *Astronomie et Physique Supérieure*.

PIERON, *Chimie*.

GARRIGUES, *Botanique*

M^{me} FIASSON, *Zoologie*.

MM. GAUTHIER H., *Géologie*.

MESNARD, *Physique*.

PENNANEAC'H, *Mathématiques*.

MM. GAUTHIER J., *Chimie*.

STRIFFLING, *Météorologie*.

PELLETIER, *Géologie*.

MAZENOT, *Géologie*.

MURET, *Botanique*.

FIASSON, *Zoologie*.

TRANCHAT, *Physique*.

Secrétaire

M. ROUX.

A MON MAITRE, MONSIEUR J. COLONGE,
Directeur Adjoint
de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon,
Professeur à la Faculté des Sciences.

Hommage de respectueuse affection.

A MON GRAND-PÈRE, LOUIS MEUNIER,
Professeur Honoraire à la Faculté des Sciences.

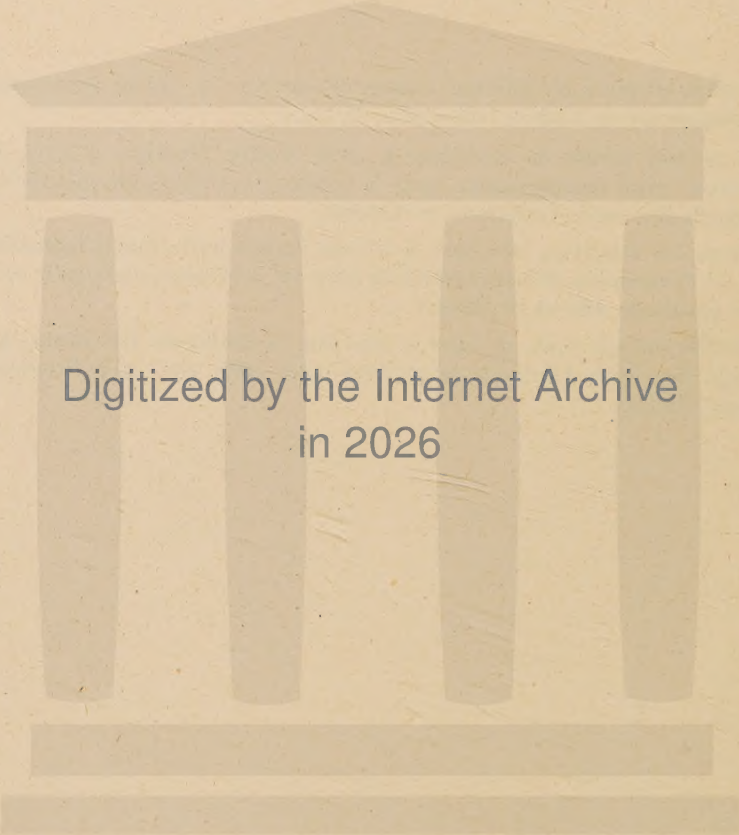
A MA FAMILLE

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie Organique de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon.

Qu'il me soit permis de témoigner à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre reconnaissance pour la constante et inlassable bienveillance avec laquelle il a suivi et guidé nos recherches.

Que Monsieur PRETTE, Directeur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle, accepte ici l'expression de notre gratitude pour les encouragements qu'il nous a toujours prodigués durant ce travail.

Nos remerciements vont, en outre, à Monsieur le Professeur DEJARDIN, qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre Jury, ainsi qu'à Monsieur le Professeur MOUSSA.

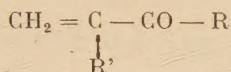


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552307_0023

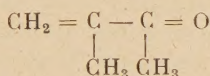
INTRODUCTION

Aucun travail d'ensemble n'avait été effectué jusqu'à présent sur les propriétés des molécules organiques renfermant un groupement vinylique en « α » d'une fonction cétone, et répondant par conséquent au type :

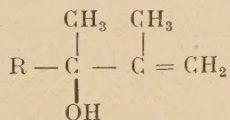


On sait déjà que certains de ces produits peuvent conduire à de hauts polymères et qu'avec certains réactifs, le système des deux doubles liaisons conjuguées peut s'ouvrir; aussi, y avait-il lieu de prévoir que la présence d'un groupement vinylique dans un semblable composé serait susceptible d'orienter d'une manière spéciale des réactions propres à la fonction éthylénique et à la fonction cétone; après avoir mis au point très exactement un mode rapide de préparation des cétones α -vinyliques, nous avons étudié plus spécialement les trois réactions suivantes :

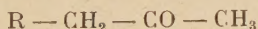
A) Action des organomagnésiens sur la méthyl-2 butène-1 one-3, pour comparer l'influence du radical apporté par le magnésien sur l'ouverture simultanée des deux doubles liaisons conjuguées carbone-carbone et carbone-oxygène de la cétone α -vinylique :



et pour obtenir, à partir de cette même cétone, des alcools tertiaires α -éthyléniques du type :

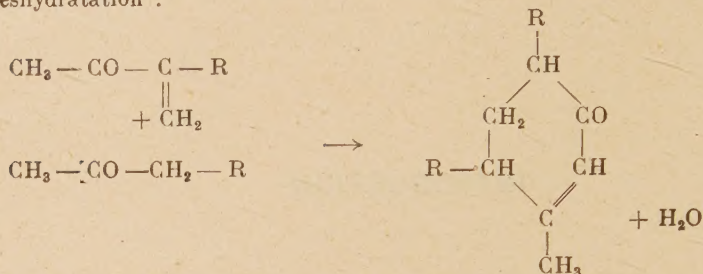


B) Action des alcoyl-2 butène-1 one-3 sur des cétones saturées ayant la structure suivante :

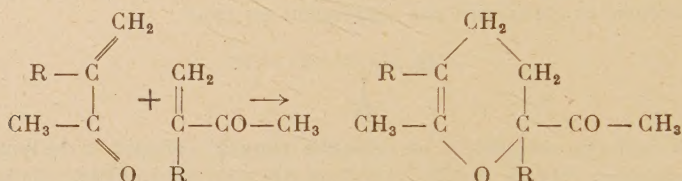


cette étude nous a permis de constater la formation de produits dérivant de la

cyclohexénone, et qui sont obtenus par une condensation suivie d'une cyclo-déshydratation :



C) Utilisation des alcoyl-2 butène-1 one-3 pour réaliser des synthèses diéniques dans lesquelles elles fonctionnent simultanément comme diène et comme philo-diène :



Le plan de notre travail sera le suivant :

1. Préparation des alcoyl-2 butène-1 one-3.
2. Action des organomagnésiens mixtes sur la méthyl-2 butène-1 one-3.
3. Isomérisation des alcools tertiaires α -éthyléniques, préparés au chapitre précédent, en alcools primaires α -éthyléniques.
4. Action du trioxyméthylène, des alcoyl-2 butène-1 one-3 et des alcoyl-2 butanol-1 one-3 sur les cétones saturées méthylées.
5. Emploi des alcoyl-2 butène-1 one-3 en synthèse diénique.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ALCOYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3

A) INTRODUCTION

Les méthodes de préparation des alcoyl-2 butène-1 one-3 sont nombreuses et variées, mais il en est peu de rapides et pratiques, citons :

La décarboxylation des dérivés de l'acide acrylique, revendiquée par la Société BAYER (1), qui obtient la méthyl-2 butène-1 one-3 à partir de l'acide méthyl-acétyl-acrylique, en effectuant un long chauffage sous pression réduite.

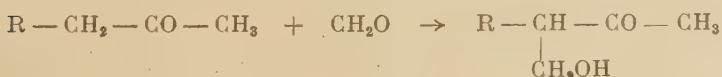
L'oxydation des alcools secondaires correspondant aux cétones α -éthyléniques, procédé mis au point par la BATAAFSCHE-PETROLEUM (2) et la SHELL-DEVELOPMENT (3). Cette oxydation se fait en présence de catalyseur métallique, à une température comprise entre 300° et 500°.

La BATAAFSCHE-PETROLEUM (4) (5), remplace aussi l'oxydation par une déshydrogénation catalytique.

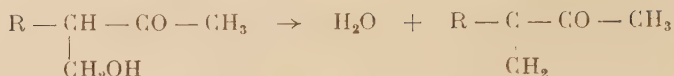
Les dérivés acétyléniques ont été également utilisés, la FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET MULHOUSE (6), a fait breveter un procédé consistant à hydrater, en milieu acide, une molécule acétylénique à fonction alcool ; ainsi, le méthyl-3 butyne-1 ol-3, traité par l'acide sulfurique à 5 % en présence de sulfate mercurique conduit au cétole correspondant, cétole que l'on peut transformer en cétone vinylique par l'action déshydratante du chlorure de zinc. Plus récemment, Mc MAHON et ses collaborateurs (7), ont préparé la méthyl-2 butène-1 one-3 en passant par des dérivés acétyléniques suivant les indications données par une série de brevets (8), dont certains d'ailleurs s'appliquent plus spécialement à la méthylvinylcétone.

La condensation du formol sur différentes cétones est la méthode qui actuellement est la plus importante, elle peut se diviser en deux phases :

a) Condensation du formol sur la cétone, obtention du cétole :



b) Déshydratation du céto1 :

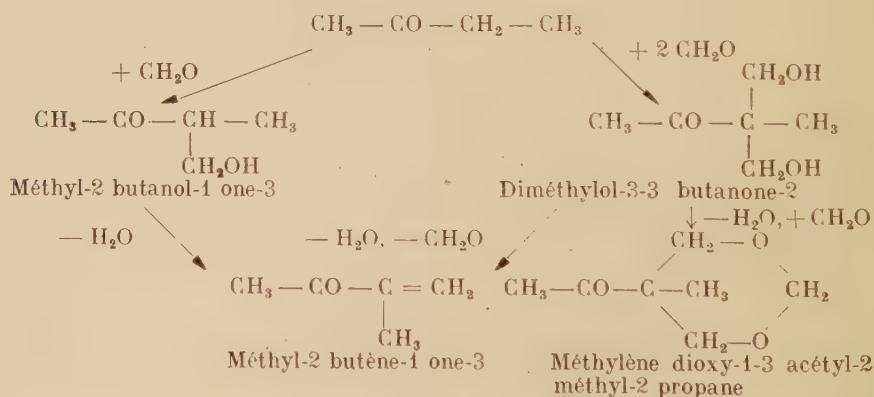


La firme BAYER prit un brevet (9) dès 1910 couvrant la préparation des céto1s et leur déshydratation, elle utilise comme matière première des cétones saturées, la solution aqueuse de formol à 35 %, et un agent de condensation faiblement alcalin : carbonate de sodium, carbonate de potassium, magnésie, borax ou phosphate trisodique. La déshydratation s'effectue (10) en présence de chlorure de zinc, d'acide sulfurique, de bisulfate de sodium ou de potassium ; STAUDINGER (11) emploie le pyrosulfate de potassium.

Signalons que DÉCOMBE (12), appliquant la technique de BAYER, fait agir le formol en solution aqueuse sur la méthyléthylcétone en présence de carbonate de potassium ; au bout de 15 jours de réaction, cet auteur obtient le céto1 avec un rendement de 45 % à partir du formol ; la déshydratation se fait par distillation en présence d'iode avec un rendement de 75 % ; le rendement total est donc voisin de 34 % à partir du formol mis en œuvre.

MORGAN et HOLMES (13) utilisent comme agent de condensation la soude caustique et un excès de solution de formol ; à côté du céto1 attendu, ces auteurs ont constaté qu'une deuxième molécule de formol pouvait se fixer sur la méthyléthylcétone donnant une β-méthyl αα'-diméthylol acétone ; MORGAN et GRIFFITH (14), traitent ce composé par l'iode et obtiennent la méthyl-2 butène-1 one-3 et le méthylènedioxy-1-3 acétyl-2 méthyl-2 propane qui correspond à la fixation de trois molécules de formol sur la méthyléthylcétone.

MORGAN, MEGSON et PEPPER (15) ont examiné les possibilités de condensation aldéhyde-cétone ; ils admettent deux réactions différentes, en opérant en milieu basique. Le schéma montre la complexité des réactions possibles ; nous verrons plus loin comment nous avons pu compléter cet ensemble de réactions.



Parmi les préparations plus récentes, signalons les brevets pris par : EASTMAN KODAK (16) (17), DREYFUS et DREWITT (18), QUATTLEBAUM (19), WHITE (20), LA BATAAFSCHE PETROLEUM (21), LA DEUTCH GOLD-SILBER (22), et les publica-

tions de PEPPER (23), WHITE (24), COLONGE et CUMET (25), BOLLE, JEAN et JULLIG (26), ROACH (27), HAGEMEYER (28), LANDAU et IRANY (29). Ces derniers auteurs ont entrepris une étude systématique de la réaction et vérifié l'influence sur le rendement de différents facteurs. (Rapport des réactifs, quantité de catalyseur, température.)

Enfin HAYS, HAGER, ENGELMANN et SPURLIN, (30), ont augmenté le rendement de préparation de la méthylbuténone, en utilisant une colonne qu'isert à la fois pour la réaction et pour le fractionnement. Ces auteurs limitent aussi les réactions secondaires, en éliminant le cétole de la zone réactionnelle grâce à son haut point d'ébullition ; le rendement de fixation du formol sur la méthyléthylcétone est ainsi de 91 % calculé à partir du formol.

B) PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour préparer la méthyl-2 butène-1 one-3 nous avons un peu modifié la méthode de LANDAU et IRANY (29).

Dans un ballon de deux litres on place :

60 g de trioxyméthylène commercial (polyoxyméthylène) correspondant à deux moles de formol ; 576 g de méthyléthylcétone, soit 8 moles (cette cétone doit être aussi neutre que possible) et 10 cm³ de potasse alcoolique (CH₃OH) 2 N (cette quantité de catalyseur correspond à une alcalinité nette à la phénolphthaléine).

La quantité de potasse méthylique nécessaire est difficile à déterminer, le virage des papiers étant peu net ; de plus, lorsque la réaction est terminée on neutralise par de l'acide chlorhydrique commercial en faisant des touches au papier tournesol humide ; si l'on ajoute un léger excès d'acide, celui-ci reste dans la méthyléthylcétone et se sépare mal par distillation, il faut donc en tenir compte dans l'opération suivante.

La suspension de trioxyméthylène dans la méthyléthylcétone est agitée ; au bout de quelques minutes, on constate la dissolution du trioxyméthylène dans le milieu organique, tandis que la température s'élève vers 45°-50° ; si cette température est dépassée, il faut refroidir le milieu réactionnel, on laisse ensuite réagir durant trois heures, la disparition du formol étant l'indice de la fin de la réaction.

Pour suivre la disparition du formol nous avons utilisé la méthode de TOLLENS (31) qui repose sur la combinaison du formol avec la phloroglucine.

La réaction terminée, on neutralise par l'acide chlorhydrique en présence de tournesol ; on filtre ; la méthyléthylcétone en excès est éliminée par distillation en même temps que l'alcool méthylique et que l'eau apportée par l'acide chlorhydrique.

Sous la pression atmosphérique la méthyléthylcétone donne avec l'eau un azéotrope distillant à 73°5 et contenant 11,5 % d'eau. On arrête l'élimination de la méthyléthylcétone vers 95°. On récupère ainsi 450 g de cétone ; ordinairement le cétole n'est pas isolé, on le déshydrate par distillation sur l'iode (1 %) en présence d'un peu d'hydroquinone pour éviter la polymérisation de la cétone vinylique.

Durant la déshydratation, il passe en tête 3 g de méthyléthylcétone, puis un

mélange hétérogène d'eau et de méthyl-2 butène-1 one-3, on poursuit la distillation jusqu'à 105°.

On sépare la couche aqueuse (20 g) du produit organique (120 g), ce dernier est séché sur carbonate de potassium en présence d'hydroquinone et rectifié à la colonne HEMPEL:

La méthyl-2 butène-1 one-3 prise entre 94°-99° est obtenue avec un rendement de 42 à 52 % à partir du formol.

Suivant la même technique, nous avons préparé :

La butène-1 one-3, rendement : 8,2 % ; l'éthyl-2 butène-1 one-3, rendement : 44 % ; l'isopropyl-2 butène-1 one-3, rendement : 10,5 % ; la méthyl-2 pentène-1 one-3, rendement : 20 %.

Cette méthode de préparation des cétones α -éthyléniques permet d'obtenir, avec des rendements intéressants, la méthyl-2 butène-1 one-3 et l'éthyl-2 butène-1 one-3 ; les autres condensations se font avec des rendements nettement inférieurs. Dans le cas de l'acétone, on obtient toujours une grande quantité de résines ; pour la méthylpropylcétone et la méthylisobutylcétone qui conduisent respectivement à l'éthyl-2 butène-1 one-3 et à l'isopropyl-2 butène-1 one-3, le trioxyméthylène réagit incomplètement, et si l'on chauffe les réactifs, on ne fait qu'augmenter considérablement la quantité de résines formées.

CHAPITRE II

ACTION DES ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES SUR LA MÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3

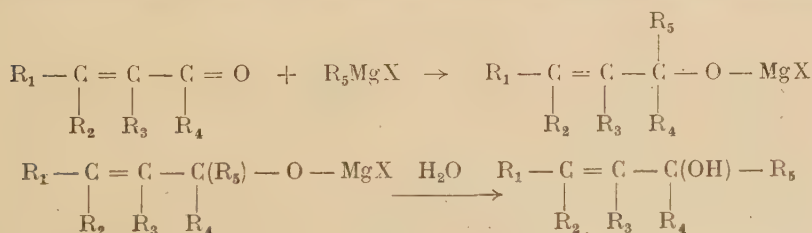
A) INTRODUCTION

On sait que les cétones α -éthyléniques peuvent réagir par ouverture des doubles liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène qui sont conjuguées :



L'action des organomagnésien mixtes sur les cétones de ce type montre la possibilité de deux réactions différentes qui peuvent avoir lieu séparément ou ensemble selon la nature des radicaux $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ et des radicaux apportés par l'organomagnésien.

a) Le réactif de GRIGNARD peut conduire à la formation d'alcool tertiaire α -éthylénique par rupture de la liaison carbone-oxygène du groupement cétonique :



b) Les deux doubles liaisons peuvent s'ouvrir ensemble, le radical apporté

Oxyde de mésityle. Cette cétone diffère de l'éthylidène-acétone par la présence de deux groupements « méthyle » sur le même carbone éthylénique; de nombreux travaux ont été publiés au sujet du comportement de cette cétone vis-à-vis des organomagnésiens mixtes.

GRIGNARD (36), en faisant réagir sur l'oxyde de mésityle l'iodure de méthylmagnésium, obtient le diméthyl-2-4 pentadiène-1-3. FELLENBERG (37) (38), à partir de l'iodure de méthylmagnésium et du chlorure de benzylmagnésium, prépare le diméthyl-2-4 pentène-3 ol-2 et le méthyl-4 benzyl-2 pentène-3 ol-2. KOHLER (34), après avoir signalé l'addition en -1-4 des magnésiens sur l'éthylidène-acétone, constate que le bromure d'éthylmagnésium donne, avec l'oxyde de mésityle, uniquement un produit d'addition en -3-4.

PASTUREAU (39) traite cette cétone par l'iodure de méthylmagnésium pour obtenir le diméthyl-2-4 pentène-3 ol-2 en accord avec FELLENBERG. JACQUEMAIN (40) fait agir sur l'oxyde de mésityle les bromures d'éthyle, de *n*-propyle et de *n*-butylmagnésium; il obtient les alcools tertiaires correspondants. STEVENS (32) fixe, avec un rendement de 46 % en alcool tertiaire, le chlorure de tertiobutylmagnésium sur l'oxyde de mésityle.

ESAFOV (41) (42) fait agir sur cette cétone éthylénique les bromures d'éthyle et d'isoamylmagnésium qui se fixent en -3-4. WHITMORE et ses collaborateurs (43) (44) obtiennent la cétone saturée en utilisant les chlorures de tertiobutyle et de tertioamylmagnésium.

Butylidène-acétone, GRIGNARD et DUBIEN (45) (46), faisant agir différents halogénures d'alcoyl-magnésium : iodure de méthylmagnésium, bromures d'éthyle, de propyle, d'isobutyle, d'isoamyle et de phényl-magnésium, obtiennent dans tous les cas les alcools tertiaires correspondants et pensent ainsi que dans la série aliphatique l'éthylidène-acétone réagit exceptionnellement en -1-4 comme le montre KOHLER.

ESAFOV (47) obtient des résultats comparables à ceux de DUBIEN. COLONGE (48) signale dans le cas du bromure d'éthylmagnésium l'addition simultanée en -1-4 (40 %) et en -3-4 (60 %). Cet auteur sépare la cétone de l'alcool éthylénique par formation d'une semicarbazone. SMITH, CHASE et RODES (49) font agir sur la trans-heptène-3 one-2, les bromures d'éthyle et d'isopropylmagnésium. Les produits cétoniques de la réaction ont été séparés au moyen du réactif de GIRARD.

D'autres cétones éthyléniques ont été également étudiées. GRIGNARD (50), faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur la méthyl-6 heptène-3 one-2, n'obtient que l'hydrocarbure correspondant à la déshydratation de l'alcool tertiaire α -éthylénique. COLONGE (51) a fait de nombreux essais dans le but de vérifier le rôle des substituants des carbones -1-2-3 sur l'action des organomagnésiens mixtes ; la méthyl-3 pentène-3 one-2 conduit avec l'iodure de méthylmagnésium au diméthyl-2-3 pentène-3 ol-2, le bromure d'éthylmagnésium, réagissant sur la même cétone, donne avec un rendement de 20 % la diméthyl-3-4 hexanone-2, à côté de l'alcool éthylénique non isolé, et le bromure de butylmagnésium un mélange contenant 77 % d'alcool éthylénique et 23 % de diméthyl-3-4 octanone-2 ; la diméthyl-3-4 hexène-3 one-2 en réagissant avec les magnésiens produit uniquement les alcools tertiaires correspondants ; la méthyl-3 heptène-3

one-2 avec le bromure d'éthylmagnésium conduit au diméthyl-3-4 octène-4 ol-3, accompagné d'une petite quantité de la cétone saturée ; la pentaméthyl 2-2-5-6-6 heptène-4 one-3 ne réagit avec le bromure d'éthylmagnésium que pour donner un alcool tertiaire α -éthylénique; afin de voir si l'isométrie géométrique avait une influence sur cette réaction, COLONGE (48) a fait réagir sur les formes cis et trans de la propyl-3 hexène-3 one-2, le bromure d'éthylmagnésium qui s'additionne simultanément en -1-4 et en -3-4.

ESAFOV et ses collaborateurs (52) ont étudié l'action des organomagnésiens sur la méthyl-3 heptène-3 one-5, l'octène-4 one-3, l'énanthylidène acétone, dans tous les cas il y a addition en -3-4.

D'après l'examen des résultats précédents, on peut prévoir que la méthyl-2 butène-1 one-3 peut réagir suivant les deux processus sur les composés organomagnésiens mixtes ; la formation d'une cétone saturée pourra être importante car la fonction cétone de la méthyl-2 butène-1 one-3 paraît au moins aussi encombrée que la liaison éthylénique ; en fait nous obtenons toujours, quel que soit le radical du magnésien, un mélange d'alcool tertiaire α -éthylénique et de cétone saturée, dans lequel le pourcentage de cétone saturée atteint environ 100 quand ce radical est le groupement tertiobutyle.

Nous avons remplacé successivement le radical apporté par l'organomagnésien mixte par les groupements éthyle, butyle normal, tertiobutyle et isoamyle.

Les résultats ont été les suivants pour des essais effectués entre 0° et 5° :

Radical	Rendement	
	en alcool	en cétone
C_2H_5	49,3 %	17,3 %
C_4H_9 (normal)	37,5 %	4,8 %
C_6H_{11} (iso)	27,9 %	25,3 %
C_4H_9 (tertio)	0 %	37,5 %

B) PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA MÉTYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3.

Le bromure d'éthylmagnésium peut réagir, comme nous l'avons vu précédemment, de deux façons différentes sur la méthyl-2 butène-1 one-3, conduisant à une cétone saturée (la méthyl-3 hexanone-2) ou à un alcool tertiaire α -éthylénique (le diméthyl-2-3 pentène-1 ol-3).

On prépare le composé magnésien à partir de 47 g de magnésium ; le ballon contenant l'organomagnésien mixte est refroidi extérieurement par une saumure, on agite durant l'addition de la solution étherée de méthyl-2 butène-1 one-3 ; la réaction est très exothermique ; la durée d'addition est fonction de la tempéra-

ture fixée, elle est de 4 h 30 mn si l'on maintient la température du milieu réactionnel vers + 2°.

Après un repos d'une nuit, on hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique et de glace ; on décante la couche étherée ; la couche aqueuse est extraite à l'éther ; les couches étherées sont réunies, lavées avec une solution de carbonate de sodium à 5 %, séchées sur du carbonate de potassium anhydre ; après évaporation de l'éther au bain-marie, on distille le produit organique sous une pression de 30 mm, les fractions suivantes sont recueillies :

53° -	56°	100 g
56° -	140°	15 g

il reste un résidu coloré pesant 8 g.

Examen des produits de la réaction.

La réaction conduit à un mélange d'alcool tertiaire α -éthylénique et de cétone saturée ; c'est le mélange de ces deux composés de poids moléculaire égal à 114 que nous avons séparé entre 53° et 56° sous 30 mm, le rendement en produits de poids moléculaire 114 est de 62 %.

Afin de vérifier l'influence de la température sur le rendement de l'opération, nous avons fait plusieurs essais en opérant entre - 5° et + 16°, les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Température	Rendement total	% de cétone	Rendement en alcool	Rendement en cétone
—	—	—	—	—
+ 16°	35,5 %	14,3	30,4 %	5,1 %
+ 5°	41,5	14,6	35,5	6
+ 3°	60	24	45,6	14,4
+ 2°	62	27	45,3	16,7
0°	66,6	26	49,3	17,3
— 1°	63	24	48	15
— 3°	44	6	41,4	2,6
— 5°	30	4,3	28,7	1,3

Ces différents essais appellent les remarques suivantes :

— Il est difficile de rester rigoureusement à une température déterminée dans une réaction de ce genre qui peut durer plusieurs heures, il faut changer la saumure, ce qui entraîne des variations de température de 3° à 4°, la température indiquée est une température moyenne d'addition.

— Le dosage de la cétone saturée dans le mélange comporte un virage de couleur difficile à apprécier.

— On peut conclure que les meilleurs rendements en alcool tertiaire α -éthylénique et en cétone saturée sont obtenus en travaillant vers 0°, le rendement en cétone saturée suit assez fidèlement les variations de rendement de l'alcool α -éthylénique.

— Notons enfin que les quantités de produits résiduaire varient en fonction inverse du rendement en mélange alcool tertiaire α -éthylénique et cétone saturée comme l'indique le tableau suivant :

Température	—5°	—3°	—1°	0°	+2°	+3°	+5°	+16°
Rendement en résidus ...	20,5	14,1	10,1	8,1	10,1	8,1	13,1	19,7 %

Pour calculer le rendement en produits résiduaux, on admet d'après les résultats donnés par l'analyse élémentaire que les composés passant en fin de distillation résultent de la combinaison de deux molécules de méthyl-2 butène-1 one-3 et de la molécule d'éthane apportée par le bromure d'éthylmagnésium.

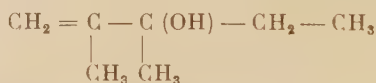
Le dosage de la cétone saturée (méthyl-3 hexanone-2) dans le mélange d'alcool tertiaire α -éthylénique et de cétone saturée s'effectue suivant la méthode d'oxydation mise au point par VAVON et ANZIANI (53).

Séparation des produits de la réaction.

La distillation étant incapable de séparer les produits d'addition du bromure d'éthylmagnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3, nous avons essayé d'engager la fonction cétone dans différentes combinaisons : dérivé bisulfite, oxime, semicarbazone ; mais dans aucun cas nous n'avons pu avoir de séparation quantitative, nous avons finalement oxydé le groupement acétyle de la méthyl-3 hexanone-2 en groupement acide au moyen de l'hypochlorite de sodium, on obtient ainsi le sel de sodium de l'acide α -méthyl α -propyl acétique, acide déjà décrit.

Pour effectuer cette oxydation, on place dans une bouteille de 1 litre : 97 g de mélange alcool-cétone à 24 % de cétone, 500 cm³ d'extrait de Javel titrant 47° chlorométriques, 25 cm³ de soude concentrée ; on agite durant trente-six heures ; l'excès d'hypochlorite est réduit par une solution de bisulfite de sodium à 30 % ; on extrait la couche organique à l'éther, on distille sous une pression de 36 mm et l'on recueille 64 g d'alcool entre 54° et 56° ; cette fraction ne contient plus de cétone saturée ; le rendement de récupération de l'alcool tertiaire α -éthylénique, compte tenu de la disparition de la cétone saturée, est de 86,7 % ; pour isoler l'acide α -méthyl α -propyl acétique, on traite la couche aqueuse par l'acide chlorhydrique jusqu'à acidité au rouge Congo, l'acide déplacé est extrait au benzène ; après séchage et évaporation du solvant, on obtient un produit passant à 112° sous une pression de 40 mm ; l'anilide déjà décrit a été préparé, c'est un produit fondant à 94°,5 (bain de mercure) après recristallisation dans le mélange eau-alcool ; HOMMELEN (54) indique 95°2.

DIMÉTHYL-2-3 PENTÈNE-4 OL-3



Après séparation de la cétone saturée par oxydation, l'alcool obtenu présente les constantes suivantes :

Eb_{18} : 44°-45° ; n_D^{25} : 1,4321 ; d_4^{25} : 0,843 ; R. M. cal. 35,58 ; tr. 35,09.

Allophanate, préparé selon les indications de BÉHAL (55) ; après recristallisation dans le mélange alcool éthylique absolu-éther de pétrole, on obtient un produit blanc, F : 147° (bain de mercure). $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$, N % calculé 14 ; trouvé : 14,07.

Examen des résidus de la réaction de Grignard.

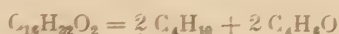
Les produits résiduels de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3 présentent une fois rectifiés les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{14} : 125^{\circ}\text{--}126^{\circ} ; n_D^{16} : 1,466 ; d_4^{16} : 0,921.$$

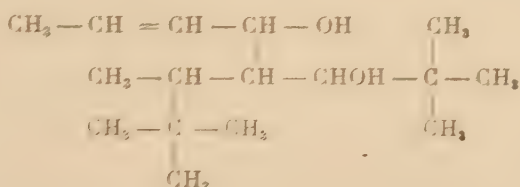
Sigrales a ce sujet que STRAUSS (32), faisant agir sur le crotonal les halogénures d'isopropyle, de tertio-butyle et de tertioamylmagnésium, indique la formation de produits complexes dans le cas de l'emploi du chlorure de tertio-butylmagnésium ; en distillant sous une pression de 1 mm il observe :

1° Une huile E_1 : 98%–99%, dont la composition exacte serait $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$. Cette substance réduit le permanganate à froid.

2° Un résidu solide partiellement cristallisé F : 123° possédant 2 atomes d'hydrogène moniles et pas de groupement carbonyle, ce solide est insoluble dans l'éther de pétrole ; sa composition globale étant :

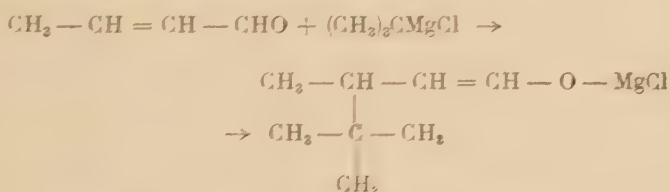


sa formule serait :

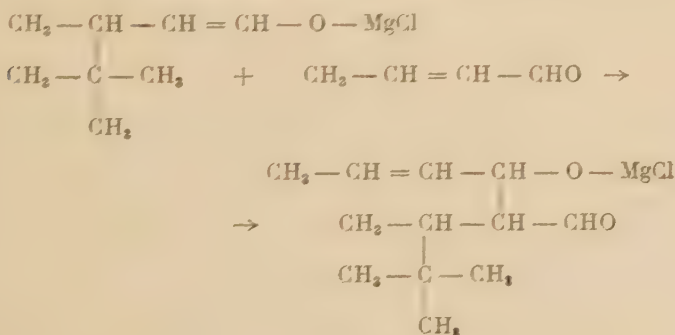


Ce glycol non saturé résulterait donc des réactions suivantes :

a) Formation d'un composé d'addition en -1-4



b) Addition de ce composé sur une molécule de crotonal en -3-4 :

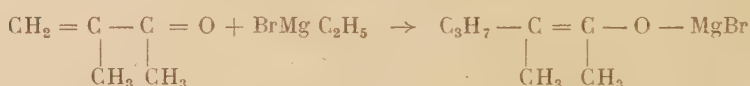


La fonction aldéhyde de ce composé additionne à nouveau le chlorure de tertio-butylmagnésium en -3-4, l'hydrolyse du complexe fournissant le glycol mono-éthylénique.

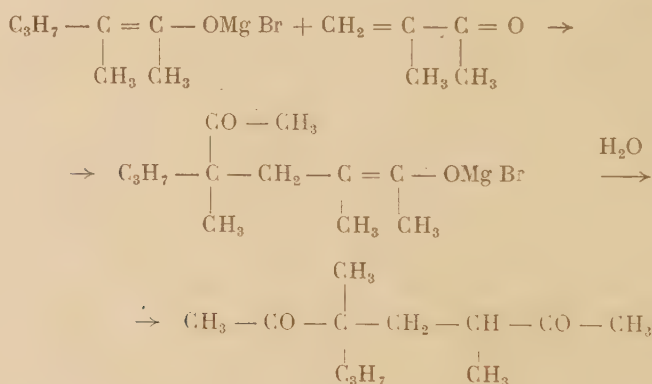
STEVENS conclut en estimant que la quantité de produits d'addition en -1-4 qui s'est réellement formée serait plus importante que celle trouvée finalement puisqu'une partie se transforme ultérieurement ; cette réaction se produirait aussi avec le chlorure de tertioamylmagnésium et le bromure d'isopropylmagnésium qui donnent aussi beaucoup de produits complexes.

En nous inspirant de l'hypothèse émise par STEVENS (32), nous admettons que les produits résiduels résultent de la combinaison de deux molécules de méthyl-2 butène-1-one-3 et d'une molécule d'éthane apportée par le réactif organomagnésien mixte, et l'on obtient une dicétone qui se formerait de la façon suivante :

1. Addition du magnésien sur la cétone α -éthylénique en -1-4 :



2. Addition de ce composé sur une seconde molécule de méthyl-2 butène-1 one-3 en -1-4



Diméthyl-3-5 Propyl-3 Heptanedione-2-6

Au lieu d'admettre, comme STEVENS, une addition en -3-4 suivie d'une nouvelle réduction du groupement carbonyle par une deuxième molécule d'organomagnésien mixte, nous pensons qu'après la fixation du magnésien en -1-4 sur la méthyl-2 butène-1 one-3, le complexe réagit à nouveau sur une seconde molécule de méthyl-2 butène-1 one-3 conduisant ainsi à une δ -dicétone, c'est ce que confirme le dosage de l'azote de la semicarbazone :

Semicarbazone (eau-alcool) ; F : 226° (bain de mercure).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_6$, N % calculé : 26,90 ; trouvé : 26,81.

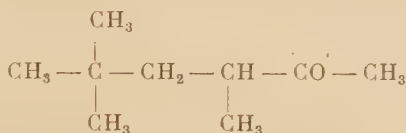
II. ACTION DU CHLORURE DE TERTIOBUTYLMAGNÉSIUM SUR LA MÉTYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3.

Le chlorure de tertiobutylmagnésium est préparé suivant le mode opératoire de « Synthèses Organiques » (56) (57) ; on part de 30 g de magnésium, et de 120 g de chlorure de tertiobutyle ; l'addition de la solution étherée de méthyl-2 butène-1 one-3 (78 g de cétone dans 150 cm³ d'éther) se fait en 2 h 45 mn, la température étant maintenue entre 0° et 3° ; après traitement, on obtient, en distillant sous une pression de 35 mm :

70° - 75°	49 g
75° - 163°	35 g

La première fraction correspond au produit de réaction d'une molécule de chlorure de tertiobutylmagnésium sur une molécule de méthyl-2 butène-1 one-3, c'est-à-dire à un taux de transformation en composé de poids moléculaire égal à 142 de 37,5 %.

TRIMÉTHYL-3-5-5 HEXANONE-2



Ce composé se trouve dans la proportion de 96,5 % dans la fraction Eb₃₅ : 70°-75° ; la précision de la méthode de dosage de la cétone par oximation nous autorise à penser qu'en réalité il se forme uniquement une cétone saturée, ce qui signifie que seule l'addition en -1-4 est possible dans ce cas.

Constantes de la triméthyl-3-5-5 hexanone-2 régénérée de sa semicarbazone :

Eb₁₀ : 61° ; n_D^{18} : 1,449 ; d_4^{18} : 0,821 ; R. M. cal. : 43,77 ; tr. : 43,97.

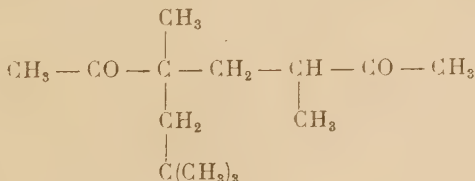
Semicarbazone (eau-alcool), F : 176° (bloc de LUNGE).

C₁₀ H₂₁ O N₃, N % calculé 21,10 ; trouvé 21,50.

Examen des produits résiduels.

Les produits résiduels de l'action du chlorure de tertiobutylmagnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3 sont à nouveau rectifiés ; en admettant la même structure que celle établie dans le cas de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3, le composé isolé serait la diméthyl-3-5 néopentyl-3 heptanedione-2-6.

DIMÉTHYL-3-5 NÉOPENTYL-3 HEPTANEDIONE-2-6



Eb_{20} : 150°-150°,5 ; n_D^{16} : 1,4574 ; d_4^{16} : 0,931.

$C_{14}H_{28}O_2$, C % calculé : 74,28 ; trouvé : 73,80 ; H % calculé : 11,57 ; trouvé : 11,61.

Semicarbazone (eau-alcool), F : 215° (bloc de LUNGE).

$C_{16}H_{32}O_2N_2$, N % calculé : 24,68 ; trouvé : 24,77.

Cette δ -dicétone conduit par oxydation au moyen de l'hypochlorite de sodium à un diacide, le diméthyl-2-4 néopentyl-2 pentanedioïque, F : 98° (bain de mercure) ; le dosage de cet acide par la soude indique une masse moléculaire de 233, théorie : 230.

III. ACTION DU BROMURE DE *n*-BUTYLMAGNÉSIUM SUR LA MÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3.

Le bromure de *n*-butylmagnésium, en réagissant sur la méthyl-2 butène-1 one-3, doit conduire à un mélange de diméthyl-2-3 heptène-1 ol-3 et de méthyl-3 octanone-2.

Cette opération est effectuée de la même façon que la précédente ; on utilise : 30 g de magnésium, 171 g de bromure de *n*-butyle ; la solution étherée de bromure de *n*-butylmagnésium est refroidie par une saumure pour obtenir une température voisine de 0° à l'intérieur du ballon ; la solution étherée de méthyl-2 butène-1 one-3 (84 g de cétone dans 150 cm³ d'éther anhydre) est additionnée lentement en 2 h 30 mn. Après traitement, on isole sous une pression de 18 mm :

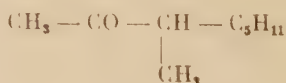
< 72°	7 g
72°- 78°	60 g
78°- 96°	12 g
96°-130°	3 g

La fraction 72°-78° correspond au mélange de diméthyl-2-3 heptène-1 ol-3 et de méthyl-3 octanone-2 ; le rendement en produits de poids moléculaire égal à 142 est de 42 %. Le mélange cétone saturée et alcool tertiaire α -éthylénique contient 11,3 % de cétone, dosée par oximation.

Nous avons fait varier la température d'addition de la méthyl-2 butène-1 one-3 sur le bromure de butylmagnésium :

Température	Rendement global	% de cétone saturée
0°- 5°	42,3 %	11,3
5°- 6°	38,7 %	11,5
5°-10°	25,7 %	5

MÉTHYL-3 OCTANONE-2



Cette cétone est séparée du diméthyl-2-3 heptène-1 ol-3, au moyen du chlorhydrate de semicarbazide ; les constantes du produit régénéré de sa semicarbazone sont :

Eb₁₅ : 75°-76° ; n_D^{17} : 1,423 ; d_4^{17} : 0,827 ; R. M. cal. : 43,77 ; tr. : 44,13.

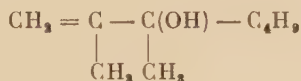
Semicarbazone (alcool absolu-éther de pétrole), F : 86° (bain de mercure).

C₁₀H₂₁ON₃, N % calculé : 21,10 ; trouvé : 20,75.

Ces constantes ne sont pas en accord avec celles données par POWELL (58), qui n'a pas préparé la semicarbazone.

La séparation des deux constituants du mélange a été également opérée en oxydant la cétone au moyen de l'hypochlorite de sodium : 38 g de mélange cétone-alcool contenant 5 % de méthyl-3 octanone-2 sont agités durant 28 h avec 50 cm³ d'un extrait de Javel titrant 47° chlorométriques et 2,5 cm³ de soude commerciale ; après réduction par une solution de bisulfite de sodium à 33 %, on décante la couche organique ; après traitement, on récupère 27 g d'alcool distillant entre 62°,5 et 65° sous une pression de 10 mm.

DIMÉTHYL-2-3 HEPTÈNE-1 OL-3



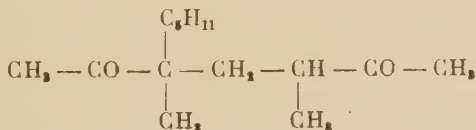
Eb₁₆ : 71°-72° ; n_D^{22} : 1,4362 ; d_4^{22} : 0,838 ; R. M. cal. : 44,82 ; tr. : 44,31.

Ce composé ne nous a pas donné de bons résultats à l'analyse, il se décompose brutalement sous l'action de la chaleur.

Étude des produits secondaires de la réaction.

La rectification du résidu de la condensation du bromure de *n*-butyl magnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3 fournit la diméthyl-3-5 amyl-3 heptanedione-2-6.

DIMÉTHYL-3-5 AMYL-3' HEPTANEDIONE-2-6



Eb₁₇ : 150°-153° ; n_D^{20} : 1,4713 ; d_4^{20} : 0,920 ; ce produit jaunit rapidement.

Semicarbazone (eau-alcool), F : 196°-197° (bain de mercure).

C₁₄H₂₄O₂N₂, N % calculé : 24,68 ; trouvé : 24,83.

IV. ACTION DU BROMURE D'ISOAMYL MAGNÉSIUM SUR LA MÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3.

Cette opération doit conduire à un mélange de triméthyl-2-3-6 heptène-1 ol-3 et de diméthyl-3-7 octanone-2.

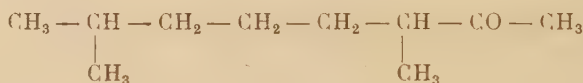
On part de 30 g de magnésium, 151 g de bromure d'isoamyle ; l'addition de la méthyl-2 butène-1 one-3 (84 g) se fait à une température voisine de +5° en 3 h 15 mn ; après traitement du complexe magnésien, on distille sous une pression de 25 mm :

< 68°	7 g
68°- 84°	4 g
84°- 90°	83 g
90°-170°	40 g
résidu brun rouge	4 g

La fraction Eb₂₅ : 84°-90° renferme 47,5 % de diméthyl-3-7 octanone-2 ; le rendement de la réaction en produits de poids moléculaire 156 est de 53 % ; un autre essai, conduit entre 5° et 10°, donne un rendement de 47,2 %, pour un mélange contenant 38 % de cétone saturée.

Nous avons essayé de séparer le triméthyl-2-3-6 heptène-1 ol-3 de la diméthyl-3-7 octanone-2 par le chlorhydrate de semicarbazide, l'alcool récupéré contient encore 5,2 % de cétone saturée ; la semicarbazone de la diméthyl-3-7 octanone-2 est hydrolysée par l'acide oxalique, la cétone régénérée est entraînée par la vapeur d'eau.

DIMÉTHYL-3-7 OCTANONE-2



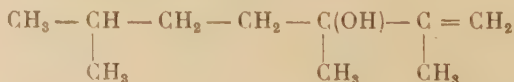
Eb₂₂ : 88° ; n_D^{21} : 1,424 ; d_4^{21} : 0,818 ; R. M. cal. : 49,39 ; tr. : 49,38.

Semicarbazone (eau-alcool), F : 95° (bain de mercure).

C₁₁H₂₃ON₃, N % calculé : 19,71 ; trouvé : 20,08.

Nous avons essayé également de séparer l'alcool α-éthylénique de la cétone saturée en oxydant la diméthyl-3-7 octanone-2 par l'hypochlorite de sodium en diméthyl-2-6 heptanoïque ; on agite pendant 10 heures, 82 g de mélange renfermant 38 % de cétone avec un extrait de Javel et de la soude commerciale ; après neutralisation par une solution de bisulfite de sodium à 33 %, on récupère 41 g d'alcool qui ne renferme plus de cétone saturée.

TRIMÉTHYL-2-3-6 HEPTÈNE-1 OL-3



Eb₁₈ : 79°-80° ; n_D^{18} : 1,440 ; d_4^{18} : 0,841 ; R. M. cal. : 49,43 ; tr. : 48,88.

C₁₀H₂₀O, C % calculé : 76,92 ; trouvé : 76,10 ; H % calculé : 12,82 ; trouvé : 13,27.

Composé difficile à analyser, décomposition brutale.

Préparation du diméthyl-2-6 heptanoïque.

La solution du sel de sodium de cet acide est traitée par l'acide sulfurique jusqu'à acidité au papier rouge Congo ; l'acide déplacé est extrait à l'éther, après évaporation du solvant on distille sous une pression de 10 mm, on recueille 23 g d'un produit passant entre 125°-129° ; cet acide déjà signalé (59) a les constantes suivantes :

Eb₁₀ : 126°-127° ; n_D^{17} : 1,4324 ; d_4^{17} : 0,909 ; R. M. cal. : 45,29 ; tr. : 45,11.

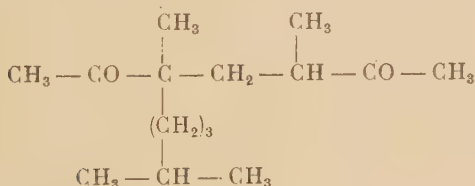
Le dosage de la fonction acide par alcalinimétrie, donne un poids moléculaire de 160 au lieu de 158.

Le sel de S-benzylthiouronium décrit par SMITH et ROUAULT (59) a été également préparé ; après recristallisation dans le benzène, F : 166°, point de fusion instantané pris au bain de mercure ; il semble qu'il se produit une décomposition dès que l'on chauffe ce sel et, à mesure que la température descend, il faut plus de temps pour la fusion qui ne se produit plus à partir de 144° ; SMITH et ROUAULT indiquaient un point de fusion compris entre 141° et 143°,5 ; au tube de THIELE, nous avons obtenu la fusion à 142°.

Étude des produits secondaires de la réaction.

La fraction Eb₂₅ : 90°-170° est rectifiée ; l'on sépare ainsi une dicétone.

DIMÉTHYL-3-5 ISOHEXYL-3 HEPTANEDIONE-2-6



Eb₁₇ : 156°-159° ; $n_D^{17,5}$: 1,4670 ; $d_4^{17,5}$: 0,905 ; ce produit brunit rapidement.

Semicarbazone (eau-alcool), F : 202° (tube scellé au bloc de LUNGE).

C₁₇H₃₄O₂N₆, N % calculé : 23,71 ; trouvé : 23,80.

C) COMPARAISON DES RÉSULTATS

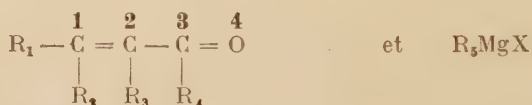
On peut rassembler dans un tableau les résultats de l'action de la méthyl-2 butène-1 one-3 sur les halogénures d'alcoylmagnésium aux environs de 0°.

Radical	Rendement global (cétone-alcool)	% de cétone, dans le mélange
éthyle	66,6	26,3
<i>t</i> -butyle	37,5	100
<i>n</i> -butyle	42,3	11,3
<i>i</i> -amyle	53,2	47,5

Nos résultats complètent ceux de COLONGE (51) ; dans le cas où le magnésien apporte un radical simple, le pourcentage de cétone saturée est inférieur à celui de l'alcool tertiaire α -éthylénique. Mais nous avons constaté que le radical iso-amyle plus substitué nous donnait déjà 47 % de cétone et, en accord avec STEVENS, que le radical tertibutyle orientait la réaction vers la formation totale de cétone saturée.

Il est difficile de comparer nos résultats avec ceux obtenus avant nous ; en effet, tous les auteurs n'ont pas dosé la cétone saturée de la même façon, certains ont calculé le pourcentage de cétone saturée d'après le poids de semicarbazone obtenu à partir du mélange. Signalons également que les résultats donnés dans la littérature ne sont pas tous concordants et que la température d'addition de la cétone α -éthylénique n'est pas toujours indiquée.

On peut néanmoins, en rapprochant nos observations des résultats antérieurs, tirer quelques conclusions valables bien entendu, seulement pour la série aliphatique. Considérons les deux molécules :



a) $\text{R}_4 = \text{H}$.

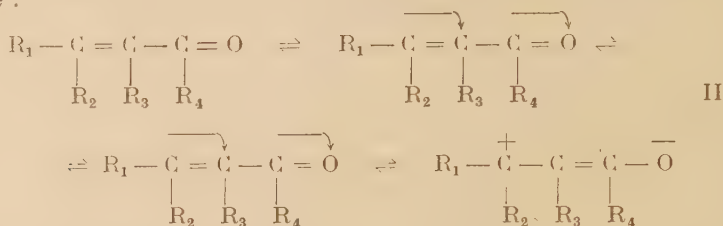
C'est le cas des aldéhydes ; l'addition en -1-4 n'a été signalée que pour le crotonal et des pourcentages appréciables d'aldéhydes saturées ont été obtenus si R_5 représente les radicaux tertioamyle et tertibutyle.

b) R_4 différent de H.

Pour les cétones un fait apparaît : si R_1 et R_2 sont des radicaux quelconques au lieu d'être de l'hydrogène, il n'y a pas d'addition en -1-4 (c'est le cas de l'oxyde de mésityle), sauf si R_5 représente les radicaux tertioamyle ou tertibutyle.

Dans tous les autres cas on a constaté l'addition simultanée en -1-4 et en -3-4, sauf pour l'action du bromure de tertibutylmagnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3, qui semble être le seul cas connu en série aliphatique d'addition unique en -1-4.

Ce premier équilibre rendrait compte de l'addition en 3-4 des organomagnésiens ; mais pour expliquer l'addition en -1-4 nous devons faire appel à un deuxième équilibre :



Pour tenir compte des variations de rendement dans le cas de l'emploi de réactifs magnésiens différents pour une cétone α -éthylénique donnée (c'est ce que nous avons observé pour la méthyl-2 butène-1 one-3), il faut admettre que le radical hydrocarboné du réactif de GRIGNARD va se porter sur les carbones présentant un déficit électronique, c'est-à-dire sur le carbone -1 et -3, c'est ce que confirme l'expérience, la polarisation de la molécule est ainsi partagée comme l'indiquent les équilibres I et II et ce partage dépend d'une part de la nature des radicaux R_1 , R_2 , R_3 , R_4 qui ont une influence par leurs effets inductifs sur la densité électronique des carbones -1-2-3, et d'autre part de la nature du radical R_5 apporté par le magnésien, ce dernier réactif ayant une influence sur la polarisation de la molécule éthylénique.

Il résulte de ces effets que les variations de densité électronique des atomes 1-2-3-4, sous l'influence des substituants et du radical apporté par l'organomagnésien, orientent l'ionisation de la molécule cétonique et déterminent une polarité qui transforme complètement les propriétés chimiques de ce composé.

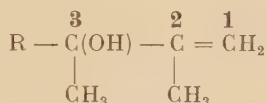
Nous verrons plus loin que cette hypothèse permet également d'expliquer d'autres réactions engageant la méthyl-2 butène-1 one-3 comme, par exemple, la synthèse diénique.

CHAPITRE III

ESSAIS D'ISOMÉRIISATION DES ALCOOLS TERTIAIRES α -ÉTHYLÉNIQUES EN ALCOOLS PRIMAIRES α -ÉTHYLÉNIQUES

A) INTRODUCTION

Ayant obtenu trois alcools du type :



nous avons essayé de les transformer en alcools primaires α -éthyléniques afin de voir l'influence du groupement méthyle fixé au carbone **2** sur la transposition allylique.

Il y a déjà longtemps que les isomérisations d'alcools tertiaires α -éthyléniques sont connues. BARBIER (61), un des premiers, étudia ce type de réarrangement moléculaire ; en effet, sous l'action de l'anhydride acétique le l-linalol donne un mélange d'hydrocarbures et l'ester acétique du géraniol ; d'autres auteurs ont également étudié cette isomérisation, citons : BOUCHARDAT (62), BERTRAM et GILDEMEISTER (63), STEPHAN (64), HESSE (65), SODEN et ZEITSCHEL (66), SODEN et TREFF (67), ZEITSCHEL (68), FORSTER et CARDWELL (69), PRÉVOST (70).

De nombreux réactifs ont été utilisés pour isomériser le linalol : anhydride acétique (63), acide formique, acide sulfurique (64), chlorure de thionyle (69) ; les meilleurs essais donrent des rendements voisins de 20 % ; LOCQUIN et SUNG (71), ont réussi à isomériser des alcools tertiaires α -éthyléniques en alcools primaires correspondants ; ils ont obtenu par action de l'acide acétique à l'ébullition les transpositions suivantes :

- a) Dipropylvinylcarbinol en alcool dipropylallylique.
- b) Méthylisohexylvinylcarbinol en alcool méthylisohexylallylique.
- c) Méthyltertiobutylvinylcarbinol en alcool méthyltertiobutylallylique.

Ces auteurs ont essayé avec de moins bons résultats d'effectuer la transposition par l'eau surchauffée, les hydracides, l'anhydride acétique et l'acide acétique en tube scellé.

RUZICKA (72), passe du nérolidol au farnésol par chauffage en présence d'anhydride acétique ; FISCHER et LOWENBERG (73) obtiennent le tétrahydrofarnésol en traitant par l'acide acétique le tétrahydronérolidol ; GOULD et THOMPSON (74) isomérisent l'hydroxy-3 méthyl-3 (triméthyl-2-2-6 cyclohexényl-6) -5 pentadiène-1-4 par l'anhydride acétique ou le tribromure de phosphore ; ces auteurs ont également isomérisé le produit d'hydrogénation partielle du composé précédent, les rendements d'isomérisation sont de 60 %, en présence d'acide trichloracétique.

RUZICKA et FIRMENICH (75) préparent le géranyl-géraniol en partant du géranyl-linalol traité par le tribromure de phosphore en présence de pyridine, le rendement est voisin de 48 % ; ces auteurs obtiennent également le farnésol à partir du nérolidol ; RUZICKA et MULLER (76), MIESCHER et SCHOLZ (77) appliquent cette méthode à des composés de la série des stéroïdes ; KARRER et ses collaborateurs (78) (79) (80) (81) (82), ont utilisé ce type de réarrangement moléculaire dans de nombreuses synthèses.

SCHINZ et SIMON (83) isomérisent un alcool secondaire qui présente l'intérêt d'avoir un groupement méthyle sur le carbone-2 :



La transposition en alcool primaire α -éthylénique se fait par le tribromure de phosphore en présence de pyridine.

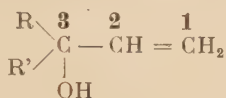
SCHINZ, RUZICKA, SEIDEL et TAVEL (84) obtiennent le triméthyl-2-3-6 octadiène-2-6 ol-8 en traitant l'alcool tertiaire par un mélange d'anhydride et d'acide acétique, le rendement est de l'ordre de 26 %.

NAVES, GRAMPOLOFF et BACHMANN (85) préparent le même composé en utilisant l'acide acétique, ou le tribromure de phosphore en présence de pyridine.

NASAROW et ses collaborateurs (86) isomérisent le diméthylvinylcarbinol et le méthylpropylvinylcarbinol à l'aide de l'acide sulfurique à 1 %. Ces auteurs (87) ont également étudié l'action de l'acide chlorhydrique sur les dialcoylallylcarbinols.

De ces nombreux travaux, on peut constater :

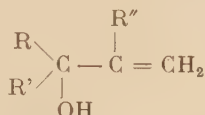
a) Que tous les dialcoylvinylcarbinols soumis à l'isomérisation sont du type :



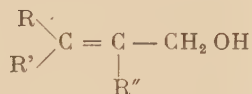
ils ne portent donc pas de substituant sur l'atome de carbone intermédiaire-2.

b) Que dans bien des cas, les rendements d'isomérisation sont faibles ou ne sont pas donnés.

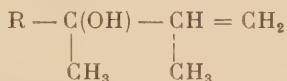
Il était donc intéressant de connaître l'influence d'un radical hydrocarboné sur la possibilité d'isomérisation des alcools tertiaires du type



en alcool primaire :



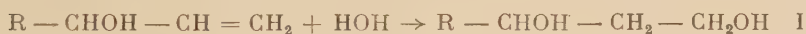
Pour résoudre ce problème nous avons utilisé les alcools tertiaires :



décrits dans le chapitre précédent.

Mécanisme de la transposition allylique.

Les premières explications (88) reposaient sur une hydratation, suivie d'une déshydratation de la liaison éthylénique.



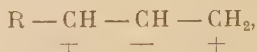
Remarquons que l'équation I ne tient pas compte de la règle d'addition de l'ion hydroxyle qui se fixe sur le carbone le plus substitué : ainsi dans le cas de l'hydratation de l'alcool allylique, SOLONINA (89) obtient le propanediol-1-2.

De plus, la transposition allylique a été observée en l'absence d'eau, c'est ce que signale PRÉVOST (90) dans une étude détaillée de la transposition allylique ; cet auteur indique également que lorsque l'OH est remplacé par un atome d'hydrogène (migration de la double liaison), l'intervention de l'eau ne peut être retenue, ce qui annule également l'explication suivante :



Ici encore la règle d'addition de l'ion hydroxyle n'est pas observée. La théorie de la synionie de PRÉVOST permet d'expliquer le comportement des systèmes allyliques.

Les deux métamères $R-CHX-CH=CH_2$ et $R-CH=CH-CH_2X$ conduisent, après départ de X et ouverture de la double liaison, au même ion tripolaire



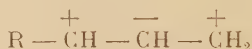
on conçoit alors facilement qu'un ion Y^- puisse se fixer sur l'un des deux carbones positifs.

PRÉVOST a énoncé la loi de la synionie parfaite :

Considérons la transposition allylique :



le résultat de la double décomposition est fonction de l'affinité de l'ion Y pour l'un des deux carbones positifs de l'ion :



« Ce résultat ne dépendra donc que de Y et de R ; il sera, en particulier, indépendant de X, du radical qui apporte Y, et de celui des métamères en X mis en expérience. »

Il est malaisé de prévoir quelle sera l'influence d'un groupement méthyle sur le carbone chargé négativement. Si nous considérons les deux structures :



il est probable que le carbone 2 de II, par la présence du groupement méthyle, acquiert une densité électronique plus grande que celui de I (effet inductif), par suite la densité électronique du carbone 1 de II est plus élevée que dans I (effet mésomérique) ; mais il est difficile de prévoir les perturbations électroniques apportées au carbone 3 par le radical méthyle.

Il semble donc que l'isomérisation des alcools tertiaires α -éthyléniques du type II en alcools primaires α -éthyléniques ne se fasse pas avec des rendements supérieurs à l'isomérisation des alcools du type I.

B) PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. ESSAIS D'ISOMÉRIISATION DU DIMÉTHYL-2-3 PENTÈNE-1 OL-3 EN DIMÉTHYL-2-3 PENTÈNE-2 OL-1.



Nous avons employé successivement comme agents d'isomérisation l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'anhydride acétique, le mélange d'acide et d'anhydride acétique, l'acide trichloracétique, le mélange acide trichloracétique-anhydride acétique et le tribromure de phosphore.

a) Emploi de l'acide chlorhydrique.

On place dans un flacon Pyrex à col rodé : 20 g de diméthyl-2-3 pentène-1 ol-3 et 80 cm³ de solution commerciale d'acide chlorhydrique, on agite durant 4 heures, on décante, neutralise, sèche et distille :

Eb ₂₅ : 38°-50°	5 g
50°-55°	9 g
55°-80°	5,5 g

On dose le chlore dans la deuxième fraction par minéralisation avec de la potasse butylique :

C₇H₁₃Cl, Cl % calculé : 26,8 ; trouvé : 26,3.

Pour passer à l'acétate on traite 6 g de la deuxième fraction par 27 g d'acétate de sodium anhydre en milieu acétonique anhydre (200 cm³), on chauffe 30 heures, après filtration, on évapore l'acétone et l'on distille :

Eb ₁₈ : 35°-50°	2,5 g
----------------------------	-------

aucun essai ne conduit à un acétate de point d'ébullition fixe.

b) Emploi de l'acide acétique.

20 g de diméthyl-2-3 pentène-1 ol-3 et 40 g d'acide acétique sont chauffés durant 15 heures au bain d'huile. Après neutralisation de l'acide acétique en excès par du carbonate de sodium, on saponifie cet ester par 13 g de potasse dissous dans 70 cm³ d'alcool méthylique, après 1 h 30 mn d'ébullition on extrait à l'éther, après séchage et évaporation du solvant, on rectifie :

Eb ₄₀ : 45°- 50°	5 g
50°- 53°	5 g
53°-100°	3 g

La deuxième fraction est de l'alcool tertiaire α -éthylénique non transformé, la troisième fraction dans tous les essais ne donne jamais de palier à la distillation.

c) Emploi de l'anhydride acétique.

20 g de diméthyl-2-3 pentène-1 ol-3, 40 g d'anhydride acétique et 1 g d'acétate de sodium sont mis en contact 24 heures à la température ordinaire puis chauffés 5 heures à reflux, la température passe de 130° à 120°; après neutralisation et saponification, le produit ne donne aucun palier à la distillation.

d) Emploi de l'acide et de l'anhydride acétique mélangés.

On chauffe à reflux durant 7 heures : 47 g de diméthyl-2-3 pentène-1 ol-3, 35 g d'acide acétique, 60 g d'anhydride acétique.

La température du liquide passe de 125° à 110°, on ajoute 1.000 cm³ d'eau, on neutralise avec du carbonate de sodium solide et l'on extrait à l'éther. Le solvant est évaporé après séchage sur carbonate de potassium, il reste 40 g de produit que l'on saponifie par 35 g de potasse dissoute dans 150 cm³ d'alcool méthylique; après 2 heures de chauffage à reflux, on ajoute 350 cm³ d'eau, on fait trois extractions de 100 cm³ d'éther; après évaporation et séchage, il reste 22 g de produit que l'on distille :

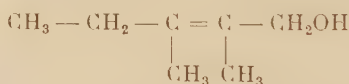
Eb ₃₀ :	< 65°	9 g
	65° - 89°	9 g

La première fraction est rectifiée très lentement sous 20 mm et à 60° on rajoute la deuxième fraction 65°-89°, on obtient :

Eb ₂₃ :	< 79°	5 g
	79° - 81°	5 g

ce qui correspond à un rendement en diméthyl-2-3 pentène-2 ol-1 de 11 %.

DIMÉTHYL-2-3 PENTÈNE-2 OL-1



Eb₇₅₀ : 168° ; Eb₂₃ : 80° ; n_D^{18} : 1,4593 ; d_4^{18} : 0,877 ; R. M. cal. : 35,58 ; tr. : 35,55.

Les constantes de cet alcool ont été prises après une distillation à la pression atmosphérique, ce qui permet d'éliminer l'alcool tertiaire α -éthylénique, qui se déshydrate en donnant un alcadiène qui passe au début de la distillation.

C₇H₁₄O, C % calculé : 73,59 ; trouvé : 73,93 ; H % calculé : 12,28 ; trouvé : 12,38.

Phényluréthane. On mélange dans un tube à essais 2 g d'alcool primaire et 1 g d'isocyanate de phényle, il se produit une élévation rapide de la température et il y a prise en masse au bout de 5 jours ; on place alors à la glacière pendant

24 heures ; après lavage par 20 cm³ d'éther de pétrole 30°-37° on obtient 2,5 g de produit que l'on recristallise dans le mélange eau-alcool 50 % ; F : 54° (bain de mercure).

C₁₄H₁₉O₂N, N % calculé : 6 ; trouvé : 6,06.

e) Emploi de l'acide trichloracétique en solution dans l'acide acétique.

Dans un ballon de 500 cm³, muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant, on place :

46,5 g d'acide trichloracétique, 70 g d'acide acétique, 25 g de diméthyl-2-3 pentène-1 ol-3.

On maintient la température à 60°, au bout de quelques minutes il apparaît de l'eau. Pour homogénéiser le liquide nous ajoutons 60 g d'anhydride acétique, on maintient durant 3 heures la température entre 60°-70°. On abandonne ensuite une nuit à la température ambiante (18°). A cette température nous constatons la réapparition de deux couches, nous séparons la couche inférieure qui après examen ne contient pas d'ester.

La couche organique supérieure, qui renferme l'ester trichloracétique (20 g), est neutralisée puis chauffée 4 heures à reflux avec 75 cm³ de potasse méthylique à 10 %.

Après traitement le produit de saponification est distillé à la pression ordinaire sans observation de palier.

1) 84°-165° 1 g.

2) 165°-185° 1 g $n_D^{20} = 1,4715$

3) 185°-220° 6 g $n_D^{20} = 1,486.$

f) Emploi de l'acide trichloracétique en solution dans l'anhydride acétique.

Afin d'obtenir une seule phase durant l'estérification, nous dissolvons 36 g d'acide trichloracétique dans 90 g d'anhydride acétique. La température s'élève à 57° après addition de 25 g de diméthyl-2-3 pentène-1 ol-3 ; nous maintenons durant 4 heures la température aux environs de 60° ; on laisse une nuit à la température ambiante (17°-18°). On ajoute de l'eau, la couche organique est séparée, neutralisée, poids d'ester 23 g. La saponification s'effectue par un chauffage à reflux de 4 heures avec une solution de potasse éthylique à 10 %.

Après traitement pour récupérer l'alcool primaire α -éthylénique, nous ne constatons aucun palier à la distillation.

g) Emploi du tribromure de phosphore.

α) Bromuration.

On place dans un ballon de 500 cm³, 25 g de tribromure de phosphore dissous dans 100 cm³ d'éther de pétrole 60°-80° ; à l'aide d'une boule à brome, on additionne un mélange contenant 50 cm³ d'éther de pétrole 60°-80°, 5 g de pyridine sèche et 25 g d'alcool tertiaire α -éthylénique.

L'appareil comporte une agitation mécanique ; la durée d'addition de la solution de l'alcool tertiaire α -éthylénique est de 1 h 30 mn, la température étant maintenue à 0°. On abandonne une nuit à la température ambiante. On constate la formation sur les parois du ballon d'un dépôt blanc de bromhydrate de pyridine. L'éther de pétrole est lavé successivement avec : de la soude 2 N, de l'acide chlorhydrique 2 N, et une solution concentrée de bicarbonate de sodium.

Après évaporation de l'éther de pétrole, on obtient 39 g de bromure brut, ce poids très légèrement supérieur à la théorie s'explique par le fait qu'il reste encore un peu de solvant.

β) *Acétylation.*

On place dans une bouteille de 1 litre : 200 cm³ d'acétone sèche, 25 g d'acétate de potassium fondu et le bromure (39 g) ; le tout est agité 45 heures, après cette agitation, on sépare le bromure et l'acétate de potassium en suspension dans l'acétone, ce solvant est évaporé, on obtient 24 g d'acétate (théorie 34,2 g).

γ) *Saponification.*

On chauffe à reflux durant 3 heures, l'acétate (24 g) avec 150 cm³ de potasse méthylique à 10 %. Après addition d'une saumure et extraction à l'éther on obtient :

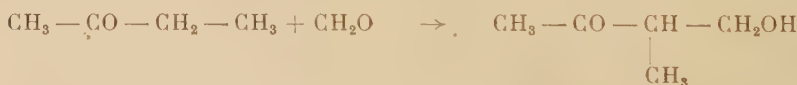
$$\text{Eb}_{750} : 165^{\circ}\text{-}168^{\circ} : 8,3 \text{ g} ; n_D^{19} : 1,4580$$

ce qui correspond à un rendement de l'ordre de 33 %.

Le meilleur procédé d'isomérisation est donc celui qui utilise PBr₃ ; il est laborieux mais conduit à un rendement acceptable.

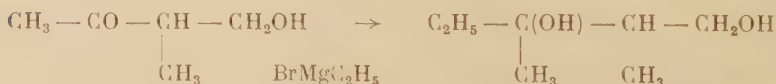
II. SYNTHÈSE DU DIMÉTHYL-2-3 PENTÈNE-2 OL-1.

Dans le but de vérifier la constitution de cet alcool primaire α -éthylénique, nous avons essayé de synthétiser ce composé en partant toujours de la même matière première, mais par une autre voie :

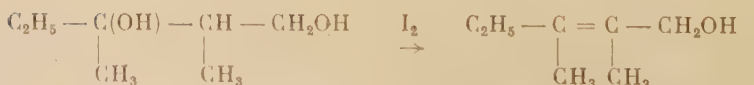


méthyléthylcétone

méthyl-2 butanol-1 one-3



diméthyl-2-3 pentanediol-1-3



diméthyl-2-3 pentène-2 (1-1)

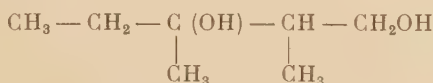
Comme nous l'avons signalé précédemment, la méthyl-2 butanol-1 one-3 est obtenue avec un rendement de 70 % par action du trioxyméthylène sur la méthyl-éthylcétone en présence de potasse méthylique.

On fait ensuite réagir sur le cétol le bromure d'éthylmagnésium ; on part de 27,7 g de tournure de magnésium et de 110 g de bromure d'éthyle. Une fois le magnésien préparé on additionne une solution étherée de méthyl-2 butanol-1 one-3 (39 g dans 100 cm³ d'éther), la température est de 27° durant l'addition qui dure 1 heure ; pendant cette opération on observe un dégagement d'éthane provenant de la réaction d'une seconde molécule de magnésien sur la fonction alcool du cétol. Le complexe magnésien insoluble se prend en masse ; après hydrolyse, on extrait la couche aqueuse à l'éther ; on neutralise, sèche, évapore le solvant ; il reste 30 g de produit organique que l'on distille sous une pression de 22 mm.

70°-124°	4 g
124°-125°	2 g
125°-126°	6 g
126°-130°	9 g
résidu brun	

Les trois dernières fractions Eb₂₂ : 124°-130° représentent un rendement de 34 % en β-glycol.

DIMÉTHYL-2-3 PENTANEDIOL-1-3



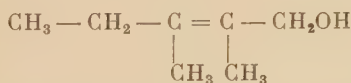
Eb₂₂ : 125°,5 ; n_D²³ : 1,452 ; d₄²³ : 0,957 ; R. M. cal. : 37,57 ; tr. : 37,21.

La viscosité de ce liquide a rendu la détermination de la densité assez difficile.

Nous avons vérifié si le produit de déshydratation par l'iode du diméthyl-2-3 pentane diol-1-3 était bien un alcool éthylénique et non pas l'aldéhyde isomère.

Pour être sûr de ne pas être en présence d'un aldéhyde saturé, nous avons fait réagir sur le produit de déshydratation du glycol par l'iode les principaux réactifs de la fonction aldéhyde, nous n'avons pas pu caractériser cette fonction.

DIMÉTHYL-2-3 PENTÈNE-2-OL-1



Cet alcool est obtenu en distillant 23 g de diméthyl-2-3 pentane diol-1-3 en présence de 0,2 g d'iode, les constantes de ce produit sont les suivantes :

Eb₇₆₀ : 162°-163° ; n_D²¹ : 1,4510 ; d₄²¹ : 0,868 ; R. M. cal. : 35,58 ; tr. : 35,43.

Dosage de cet alcool par acétylation pyridinée (91) : Poids moléculaire théorique : 114 ; trouvé : 118.

Phényluréthane, liquide Eb₅ : 172°-174°, produit visqueux, brun.

C₁₄H₁₉O₂N, N % calculé : 6 % ; trouvé : 5,66.

Si l'on compare les constantes physiques du diméthyl-2-3 pentène-2 ol 1 obtenu par isomérisation :

$$\text{Eb}_{750} : 168^{\circ} ; \text{Eb}_{23} : 80^{\circ} ; n_D^{18} : 1,4593 ; d_4^{18} : 0,877.$$

Phényluréthane, F : 54° (bain de mercure).

Avec celles du produit préparé par déshydratation du glycol :

$$\text{Eb}_{750} : 162^{\circ}\text{-}163^{\circ} ; n_D^{21} : 1,4510 ; d_4^{21} : 0,868.$$

Phényluréthane, Eb₅ : 172°-174°.

On constate une différence sensible entre les constantes des deux alcools.

Nous pensions être en présence de deux isomères géométriques ou de position.

Il se peut que l'alcool obtenu à partir du glycol n'ait pas une constitution correspondant à un alcool α-éthylénique, mais à un alcool β-éthylénique, en effet, l'atome d'hydrogène arraché à la molécule peut partir aussi d'un carbone secondaire :



De toute façon, pour comparer les alcools primaires nous avons été obligé de les hydrogéner.

Hydrogénation des deux alcools primaires.

On hydrogène sous pression (25 kg) le diméthyl-2-3 pentène-2 ol-1 obtenu en déshydratant le glycol ; LAVEN et MARKER (92) décrivent incomplètement le même alcool optiquement actif : Eb₁₇ : 75° ; d₄²³ : 0,836.

Nous avons trouvé :

$$\text{Eb}_{745} : 162^{\circ}\text{-}164^{\circ} ; n_D^{20} : 1,4315 ; d_4^{20} : 0,840 ; \text{R. M. cal.} : 36,04 ; \text{tr.} : 35,79.$$

Le phtalate de cet alcool obtenu avec un rendement de 56 % fond à 45°-46° (bain de mercure) ; le dosage de la fonction acide indique un poids moléculaire de 260,7 pour un poids moléculaire théorique de 264.

Pour pouvoir comparer la structure de l'alcool primaire α-éthylénique, obtenu par isomérisation du diméthyl-2-3 pentène-1 ol-3 à celle de l'alcool obtenu par déshydratation du diméthyl-2-3 pentane diol-1-3, nous avons également hydrogéné l'alcool préparé par transposition allylique, nous avons obtenu à nouveau le diméthyl-2-3 pentanol-1 : Eb₇₄₂ : 162°-164° ; n_D²³ : 1,429.

Le phthalate acide de cet alcool a été préparé avec un rendement de 68 %, F : 44° (bain de mercure).

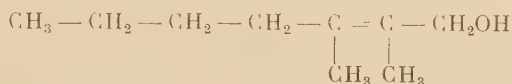
La fonction acide, dosée, indique un poids moléculaire de 268, théorie 264.

Un essai de mélange a été fait entre les deux phtalates préparés à partir des deux alcools obtenus par des voies différentes, le point de fusion du mélange est F : 44°-45°.

La constitution de l'alcool primaire d'isomérisation est ainsi prouvée.

Devant les faibles rendements d'isomérisation nous n'avons pas poursuivi ces essais, signalons seulement que dans la série du diméthyl-2-3 heptène-1 ol-3 la transposition s'est effectuée avec un rendement de 11 %, conduisant au diméthyl-2-3 heptène-2 ol-1 ; mais l'alcool ainsi obtenu n'est pas pur.

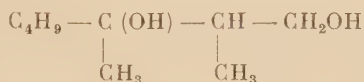
DIMÉTHYL-2-3 HEPTÈNE-2 OL-1



Eb₂₆ : 110° ; n_D¹⁶ : 1,462 ; d₄¹⁶ : 0,873 ; R. M. cal. : 44,82 ; tr. : 44,72.

Ce produit de nous a pas donné de dérivé cristallisé.

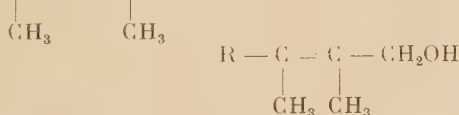
Parallèlement nous avons préparé le glycol qui devait nous permettre d'atteindre cet alcool, par déshydratation :



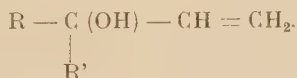
Eb₁₇ : 140°-141° ; n_D²¹ : 1,4540 ; d₄²¹ : 0,935 ; R. M. cal. : 46,81 ; tr. : 46,41.

Ce glycol a été obtenu par l'action du bromure de butylmagnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3 avec un rendement de 46 %. La déshydratation de ce glycol ne permet pas d'obtenir un produit pur.

Dans ce chapitre, nous avons montré de façon certaine, sur un seul cas, que les alcools R — C(OH) — C = CH₂ étaient isomérisables en alcools :



De nos essais, il appert que l'isomérisation n'est pas plus aisée que sur les alcools :



CHAPITRE IV

ACTION DU TRIOXYMÉTHYLÈNE, DES ALCOYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3, ET DES ALCOYL-2 BUTANOL-1 ONE-3 SUR LES CÉTONES SATURÉES

I. ACTION DU TRIOXYMÉTHYLÈNE, DE LA MÉTHYL-2 BUTANOL-1 ONE-3 ET DE LA MÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3 SUR LA MÉTHYLÉTHYLACÉTONE.

A la suite des travaux de LANDAU et Irany (29), nous avons vérifié l'influence de la concentration du catalyseur sur l'allure de la réaction.

A) Influence du catalyseur sur la préparation de la méthyl-2 butène-1 one-3.

Afin de voir si l'exothermicité de cette réaction n'apportait pas de perturbation à l'allure générale de la condensation trioxyméthylène-méthyléthylacétone, nous avons augmenté la quantité de catalyseur et nous avons été conduit à l'essai suivant :

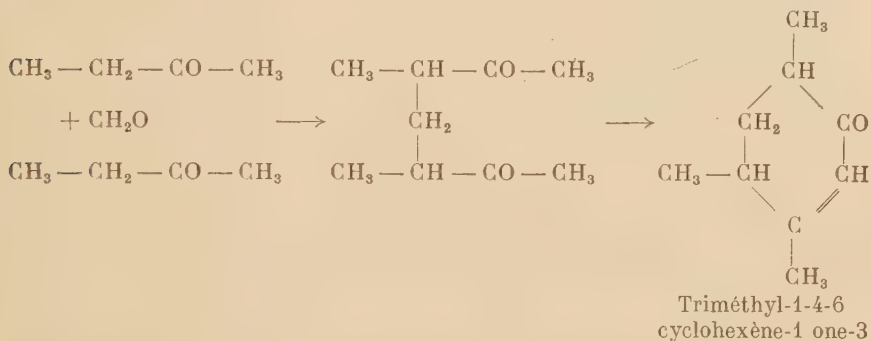
On place dans un ballon de 2 litres muni d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant ascendant : 576 g de méthyléthylacétone, 60 g de trioxyméthylène et 20 cm³ de potasse méthylique 2N, la dissolution du trioxyméthylène est complète au bout de 15 minutes, la température s'élève durant cette dissolution, pour atteindre 77° ; à cette température, le liquide entre en ébullition, cette ébullition se maintient pendant quelques minutes : lorsqu'elle cesse, on refroidit le milieu réactionnel, on remarque alors qu'il se dépose quelques centimètres cubes d'eau.

Après neutralisation par l'acide chlorhydrique du commerce et filtration, le produit de la réaction est traité comme pour la préparation de la méthyl-2 butène-1 one-3, c'est-à-dire : élimination de la méthyléthylacétone n'ayant pas réagi, puis déshydratation par l'iode.

On constate alors qu'il n'y a plus de palier à la température d'ébullition de la

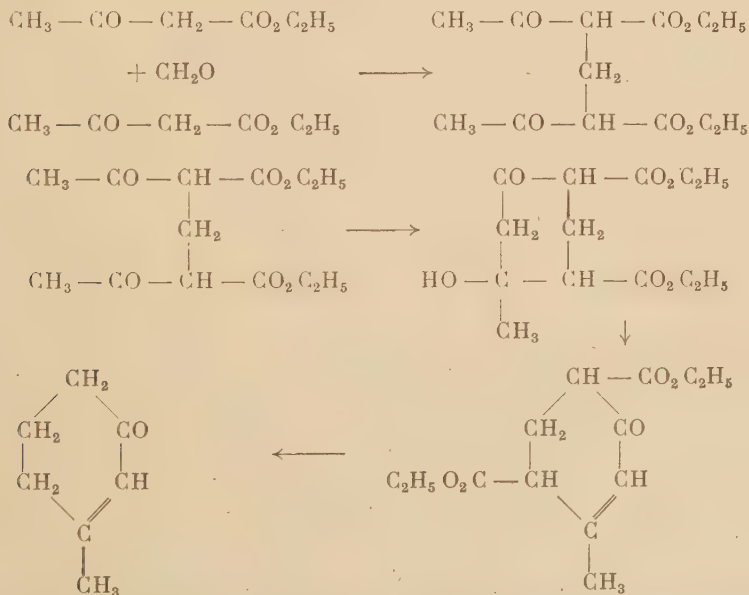
méthyl-2 butène-1 one-3 ; par contre, on obtient 60 g d'un produit passant entre 208°-212° ; ne sachant si ce composé se formait durant la condensation formol-méthyléthylcétone ou pendant la déshydratation du cétole, nous avons recommencé la même opération en distillant le produit immédiatement après sa neutralisation, nous avons à nouveau trouvé un composé de point d'ébullition voisin de 210°.

C'est alors que nous avons pensé à la possibilité de condensation de deux molécules de méthyléthylcétone avec une molécule de formol suivant le schéma :



Nous montrons plus loin que le produit obtenu a bien cette constitution.

Recherchant des antécédents, nous avons trouvé dans la littérature des références signalant la condensation des esters acétylacétiques et du formol :



KNOEVENAGEL (93) obtient suivant ce schéma des diesters qui lui permettent de passer par décarboxylation à la méthyl-1 cyclohexène-1 one-3.

Cet auteur a remplacé le formol par d'autres aldéhydes : l'isobutanal, l'isovaléral, l'œnanthal (94), le benzaldéhyde (95), et l'aldéhyde cinnamique (96).

Signalons que HANTZCH (97) a également condensé le benzaldéhyde sur l'acétylacétate d'éthyle en présence d'amine primaire.

KNOEVENAGEL a remplacé l'acétylacétate d'éthyle par l'acétylacétone, les esters maloniques et la benzoylacétone (95) ; il utilise comme agents de condensation : la pipéridine, la diéthylamine et l'ammoniaque.

HANN et LAPWORTH (98), condensent l'acétylacétate de menthyle avec les aldéhydes acétique, propylique, butyrique, isobutyrique et benzylique en présence de pipéridine, de diéthylamine, de tripropylamine ou de soude.

RABE et ses collaborateurs (99) font réagir avec l'acétylacétate d'éthyle : la carvone, la méthylcyclohexénone (100) et le formol (101) en présence d'éthylate de sodium.

Comme emplois plus récents de cette méthode il faut signaler les résultats obtenus par SMITH et ROUAULT (102) qui condensent le formol ou l'acétaldéhyde avec l'acétylacétate d'éthyle en présence de pipéridine ; avec le même ester, HORNING, DENECKAS et FIELD (103) utilisent les aldéhydes : acétique, butyrique, isobutyrique et heptylique en présence de pipéridine.

WHITHMORE et ROBERTS (104) suivant la même méthode, ont condensé l'acétylacétate d'éthyle avec le formol, l'éthanal, le propanal, l'isobutanal, le butanal, l'isopentanal et le benzaldéhyde en présence de pipéridine ou de diéthylamine.

WIELAND et MIESCHER (105) utilisent ce procédé pour faire des synthèses en série naphthalénique et phénanthrénique.

STOBBE (106) signale que des cétones non saturées telles que les : benzylidène-pipéronylidène et anisylidène-acétophénone, donnent des dicétones-1-5 avec la cyclopentanone, cette condensation se fait avec des agents alcalins comme la pipéridine ou la diéthylamine ; l'acide chlorhydrique permet de passer au diphénylcétobicyclo-octène dans le cas de la benzylidène-acétophénone ; cet auteur a également remplacé la cyclopentanone par la méthyl-3 cyclohexanone et par la menthone.

RAPSON et ROBINSON (107) proposent une méthode de synthèse des cyclohexénones substituées en faisant agir le dérivé sodé de la cyclohexanone avec la méthylstyrylcétone ; ils ont fait réagir également l'acétylcyclohexène sur le dérivé sodé de la cyclohexanone.

RAPSON (108) fait agir sur la cyclohexanone-2 carboxylate d'éthyle l'éthylidène acétone, la styrylméthylcétone et l'anisylidène acétone.

Citons encore : ASTLE et ZASLOWSKY (109) qui condensent différents aldéhydes avec l'acétylacétate d'éthyle, le cyanacétate d'éthyle et le malonate d'éthyle en présence de résines basiques ; ROBINSON et ses collaborateurs (110) (111) (112) utilisent entre autres cétones la méthyl-2 butène-1 one-3, ces auteurs passent par des sels d'ammonium quaternaire préparés à partir de bases obtenues par la réaction de MANNICH ; ces composés sont ensuite condensés avec les dérivés sodés des cétones ; un brevet allemand de F. I. G. Farben (113), revendique la préparation de la méthyl-1 cyclohexène-1 one-3 et de l'éthyl-1 cyclohexène-1 one-3 par condensation de la butène-1 one-3 sur l'acétone ou sur la méthyléthylcétone ; cette opération se fait en présence d'oxydes métalliques.

Nous avons essayé de voir si nous pouvions rapprocher des publications précédentes les faits que nous avons observés et si possible les étendre à d'autres composés.

Plusieurs techniques pouvaient être envisagées :

1^o Action du cétol, préparé dans une première phase, sur la cétone saturée, en présence de catalyseur alcalin.

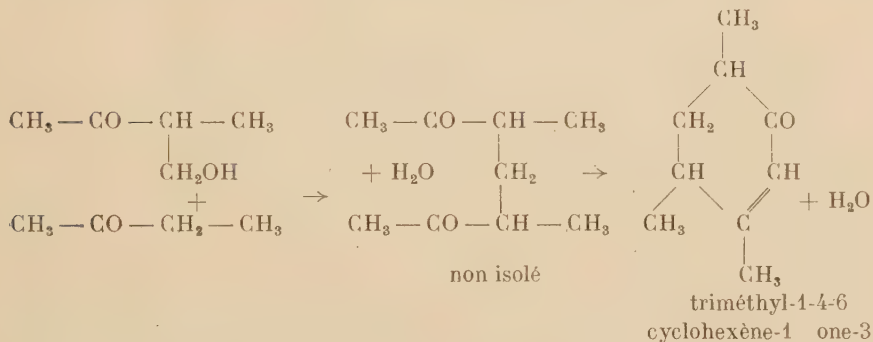
2^o Action de la cétone éthylénique sur la cétone saturée, en présence de catalyseur alcalin.

Premier essai. — Tout d'abord il était intéressant d'augmenter le rendement de la condensation méthyléthylcétone-formol, nous avons opéré comme suit :

Dans un ballon de 500 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant et d'une gaine thermométrique on place : 72 g de méthyléthylcétone, 7,5 g de trioxyméthylène et 1,2 cm³ de potasse méthylique 2 N.

1. On prépare d'abord le produit de céto-lisation, c'est-à-dire le méthyl-2 butanol-1 one-3, le trioxyméthylène se dissout en quelques minutes, la température du liquide passe de 33° à 45°, la réaction dure 1 h 10 mn environ.

2. Le céto-l ainsi préparé reste en solution cétonique, la deuxième partie de la réaction correspond à la condensation céto-l-méthyléthylcétone :



Pour cela, on rajoute 72 g de méthyléthylcétone et 4 cm³ de potasse méthylique 2N, la température s'élève rapidement vers 70° ; on chauffe 2 h 30 mn à reflux ; la neutralisation se fait en présence de papier tournesol ; après refroidissement du liquide, il faut 0,5 cm³ de la solution commerciale d'acide chlorhydrique ; on décante l'eau provenant de la cyclodéshydratation et de la solution d'acide chlorhydrique.

La méthyléthylcétone en excès est éliminée par distillation, le résidu est rectifié et l'on obtient 17 g d'un produit passant entre 210°-215° sous 743 mm, ce qui correspond à un rendement de condensation voisin de 49 %.

Remarques :

1. Il est intéressant de constater que si pour la même quantité de catalyseur

on refroidit le milieu réactionnel lorsque la température dépasse 50°, on trouve lors de la rectification de la méthyl-2 butène-1 one-3 un peu de triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3, ce qui vient confirmer le fait que le cétol se forme en premier lieu puis réagit sur la méthyléthylcétone quand la température monte vers 70°.

2. Nous avons pu porter le rendement à 52 % en augmentant de 3 heures le chauffage à reflux.

3. Pour bien vérifier la formation du cétol dans la première partie de la réaction, nous avons fait un deuxième essai que nous avons conduit de la façon suivante :

Deuxième essai. — Le cétol est préparé suivant la technique habituelle (comme dans la première partie de l'opération précédente). Le liquide réactionnel est alors divisé en deux fractions égales ; une partie est traitée à nouveau par la méthyléthylcétone en rajoutant de la potasse méthylique 2N, on obtient uniquement la triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3 avec un rendement de 49 %.

La seconde partie après neutralisation et évaporation de la méthyléthylcétone, est distillée, on obtient la méthyl-2 butanol-1 one-3 : $E_{b_{17}}$: 89°-95° ; n_D^{22} : 1,433. Rendement calculé à partir du formol : 54 %.

Cet essai nous permet de supposer que c'est bien le cétol qui est engagé dans une condensation suivie d'une cyclodéshydratation, car après addition de potasse et de méthyléthylcétone et chauffage à reflux on ne retrouve dans le distillat ni le cétol ni son produit de déshydratation.

Nous avons donc obtenu la triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3 :

1° Directement, par addition de catalyseur en quantité suffisante.

2° En deux temps, une fois le cétol préparé nous avons pu orienter la réaction vers la formation exclusive d'un cycle dérivé de la cyclohexénone.

Nous avons exécuté également deux essais témoins :

a) La méthylbutanolone est chauffée durant 15 minutes en présence de potasse méthylique 2N.

b) La méthylbuténone est additionnée de potasse méthylique 2N. Le pourcentage de potasse méthylique est le même que celui utilisé pour la condensation méthylbuténone-méthyléthylcétone ; dans le cas où la potasse méthylique est additionnée à la méthylbuténone la réaction est très exothermique, le milieu entre en ébullition (84°).

Nous n'avons pu isoler aucun produit à point d'ébullition constant durant la distillation des produits de réaction des essais témoins.

B) Action de la méthyl-2 butanol-1 one-3 sur la méthyléthylcétone.

Pour contrôler le mode de formation du triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3, nous avons fait agir le cétol pur sur la méthyléthylcétone ; la méthyl-2 butanol-1 one-3 a été préparée suivant la technique de LANDAU et IRANY (29) que nous avons un peu modifiée ; on place dans un ballon de 2 litres : 576 g de méthyléthylcétone, 60 g de trioxyméthylène et 10 cm³ de potasse méthylique 2N.

Durée de réaction : 2 heures ; neutralisation par l'acide chlorhydrique pur

du commerce, évaporation de la méthyléthylcétone n'ayant pas réagi, distillation sous vide :

Eb_{18} : 85°-90° ; poids : 142 g.

D'une manière générale le rendement varie entre 60-70 %. Signalons que ce produit conduit à la méthyl-2 butène-1 one-3 par déshydratation par l'iode avec un rendement de 71,5 %.

Nous avons essayé de condenser la méthyl-2 butanol-1 one-3 sur la méthyléthylcétone :

1. En présence d'éthylate de sodium.

Pour cela nous ajoutons par petites quantités 6 g de sodium à un mélange comprenant : 20 g de méthyl-2 butanol-1 one-3, 80 g de méthyléthylcétone, 100 cm³ d'alcool à 95° G. L.

L'addition dure 30 minutes ; on ne constate pas d'élévation de température du milieu réactionnel. On chauffe durant 15 minutes ; après hydrolyse de l'alcoolate de sodium, on neutralise, l'alcool est éliminé par distillation avec la méthyléthylcétone. Le produit restant est entraîné à la vapeur d'eau, on obtient : 3 g d'un produit jaune que l'on sèche sur carbonate de potassium, on distille, et l'on recueille : Eb_{745} 208°-210° : 1,5 g ; n_D^{49} : 1,4845, ce qui correspond à un rendement de 5,5 % en triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3, calculé à partir du céto.

Si l'on prolonge le chauffage durant 1 h 30 mn, le rendement passe à 14,5%.

2. En remplaçant l'éthylate de sodium par 0,25 cm³ d'acide phosphorique, on n'obtient que de la méthyl-2 butène-1 one-3.

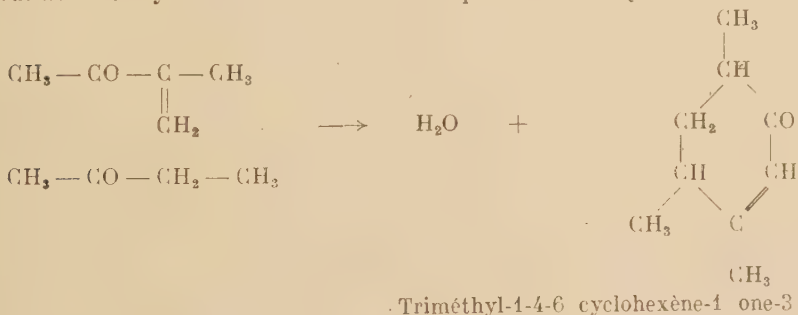
3. La pipéridine employée dans les mêmes conditions ne donne aucun résultat.

4. La potasse méthylique donne des résultats plus intéressants, dans un ballon de 500 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant on place : 192 g de méthyléthylcétone, 34 g de méthyl-2 butanol-1 one-3, 8 cm³ de potasse méthylique 2N.

On chauffe à reflux durant 1 h 30 mn ; après traitement habituel, on distille 20 g de triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3, passant entre 241°-245°, ce qui correspond à un rendement de 43,5 % par rapport au céto.

C) Action de la méthyl-2 butène-1 one-3 sur la méthyléthylcétone.

Après avoir fait réagir sur la méthyléthylcétone le trioxyméthylène et le céto, nous avons essayé la même réaction avec le produit de déshydratation du céto :



1. Avec l'éthylate de sodium comme agent de condensation, les quantités de réactifs sont les suivantes : 25 g de méthyl-2 butène-1 one-3 (1 % d'hydroquinone), 80 g de méthyléthylcétone, 100 cm³ d'alcool éthylique, 5 g de sodium.

On additionne le mélange de cétone éthylénique et de méthyléthylcétone, sur l'éthylate de sodium.

Durée d'addition : 1 h 10 mn ; la température passe de 23° à 30°. Après hydrolyse et neutralisation, on élimine la méthyléthylcétone en excès par distillation.

Les produits restant sont éliminés à la vapeur d'eau ; on récupère 7,5 g d'un liquide qui, redistillé, donne 3 g de triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3, ce qui correspond à un rendement de 7,3 % par rapport à la méthyl-2 butène-1 one-3.

2. Dans ce cas nous avons également amélioré le rendement de ce troisième type de réaction, en utilisant la potasse méthylique 2N ; réactifs : 15 g de méthyl-2 butène-1 one-3, 52 g de méthyléthylcétone et 4 cm³ de potasse méthylique 2N.

La durée de chauffage est de 1 h 20 mn ; le poids de triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3 est de 12 g, ce qui correspond à un rendement de 48,5 %, calculé à partir de la méthyl-2 butène-1 one-3.

Si nous comparons les différents rendements en produit cyclique obtenus pour les trois réactions :

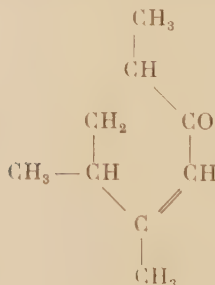
Trioxyméthylène	+ méthyléthylcétone : 52 %
Méthyl-2 butanol-1 one-3	+ méthyléthylcétone : 43,5 %
Méthyl-2 butène-1 one-3	+ méthyléthylcétone : 48,5 %

on remarque que le trioxyméthylène est le produit de départ le plus intéressant, car la méthyl-2 butanol-1 one-3 et la méthyl-2 butène-1 one-3 se préparent respectivement avec des rendements de 70 et 50 % à partir du trioxyméthylène.

On voit donc qu'en réalité si nous tenons compte de la préparation des réactifs les rendements sont nettement diminués :

Méthyl-2 butanol-1 one-3	+ méthyléthylcétone : $43,5 \times 70 = 30,45 \%$
Méthyl-2 butène-1 one-3	+ méthyléthylcétone : $48,5 \times 50 = 24,25 \%$

TRIMÉTHYL-1-4-6 CYCLOHÉXÈNE-1 ONE-3



Cette cétone n'est pas décrite, elle peut exister sous plusieurs formes baeyeriennes, le cycle portant trois substituants ; c'est un liquide incolore d'odeur pénétrante, les constantes sont celles du produit régénéré de sa semicarbazone :

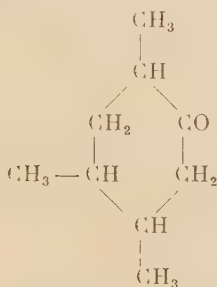
$Eb_{745} : 212^{\circ}$; $n_D^{17} : 1,4840$; $d_4^{17} : 0,943$; R. M. cal. : 41,1 ; tr. : 41,8.

Semicarbazone (eau-alcool), F : 191° - 192° (bloc de LUNGE).

$C_{10}H_{17}ON_3$, N % calculé : 21,52 ; trouvé : 21,49.

L'hydrogénation catalytique sur nickel Raney de la triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3 conduit à la triméthyl-1-4-6 cyclohexanone-3 :

TRIMÉTHYL-1-4-6 CYCLOHEXANONE-3



$Eb_{747} : 193^{\circ}$ - 194° ; $n_D^{16} : 1,455$; $d_4^{16} : 0,912$; R. M. cal. : 41,57 ; tr. : 41,65.

Semicarbazone (eau-alcool), F : $202^{\circ},5$ (bloc de LUNGE).

$C_{10}H_{19}ON_3$, N % calculé : 21,30 ; trouvé : 21,55.

Les constantes de ce composé sont bien en accord avec celles données par Skita (114) ; cet auteur part du pseudocuménol qu'il hydrogène catalytiquement en hydroxy-1 triméthyl-2-4-5 cyclohexane, puis cet alcool est oxydé par l'anhydride chromique en milieu acétique et conduit à la triméthyl-1-4-6 cyclohexanone-3:

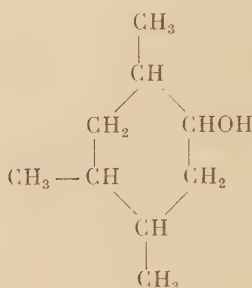
$Eb : 193^{\circ}$; $n_D^{20} : 1,450$; $d_4^{20} : 0,905$; semicarbazone, F : 204° .

Nous avons poursuivi plus loin notre identification par l'hydrogénation de la triméthyl-1-4-6 cyclohexanone-3 en triméthyl-1-4-6 cyclohexanol-3 ; cet alcool cyclique peut exister sous plusieurs formes baeyeriennes, aussi les données de la littérature sont-elles peu concordantes, voir à ce sujet : SKITA (114) et AUWERS (115).

1^o Hydrogénation par le sodium et l'alcool.

On part de 60 g de triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3 que l'on hydrogène dans les mêmes conditions que précédemment, la cétone cyclique est alors traitée par le sodium et l'alcool.

TRIMÉTHYL-1-4-6 CYCLOHEXANOL-3



Eb_{743} : 196°-197° ; n_D^{19} : 1,465 ; d_4^{19} : 0,912 ; R. M. cal. : 43,08 ; tr. : 42,96.

Phthalate. — Préparé suivant la méthode de GRABALONA (116), (éther de pétrole), F : 94° (bain de mercure).

Un dosage alcalinimétrique donne pour ce phthalate acide un poids moléculaire de 284, théorie : 290.

2° Hydrogénation catalytique de la triméthylcyclohexénone.

Signalons que nous sommes passés également de la triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3 au triméthyl-1-4-6 cyclohexanol-3 par hydrogénation catalytique sous pression.

On opère sur 30 g de cétone cyclique éthylénique mise en solution dans 20 cm³ d'alcool à 95° G. L. ; la pression initiale est de 25 kg, la température étant fixée à 135° ; on distille après élimination de l'alcool éthylique :

Eb_{743} : 195°-197°, 28,5 g ; n_D^{14} : 1,4620 ; d_4^{14} : 0,918.

Ce produit est un mélange de cétone saturée et d'alcool saturé ; on sépare la cétone cyclique en traitant 22 g de mélange par le chlorhydrate de semicarbazide, on obtient 11 g d'une semicarbazone fondant à 202°-5 au bloc de LUNGE, et correspondant au dérivé du triméthyl-1-4-6 cyclohexanone-3 ; le produit restant est du triméthyl-1-4-6 cyclohexanol-3 que l'on entraîne après neutralisation du milieu.

On distille :

Eb_{749} 1)	50°-190°	0,5 g
2)	190°-195°	1,5 g
3)	195°-197°	10 g
4)	197°-198°	1 g

Les constantes de la fraction 195°-197° sont :

Eb_{749} : 195°-197° ; n_D^{13} : 1,464 ; d_4^{13} : 0,913 ; R. M. cal. : 43,08 ; tr. : 42,97.

Nous n'avons pas pu obtenir de dérivé cristallisé de l'alcool cyclique préparé

directement par hydrogénation de la cétone cyclique éthylénique correspondante.

L'élimination du dérivé cétonique par le chlorhydrate de semicarbazide n'a pas été totale comme l'indique l'analyse élémentaire.

C % calculé : 76,05 ; trouvé : 75,92 ; H % calculé : 12,67 ; trouvé : 12,15.

Il est probable que nous avons préparé par hydrogénation au sodium de la cétone saturée, un mélange d'isomères baeyeriens très différent de celui obtenu par hydrogénation catalytique.

Remarques :

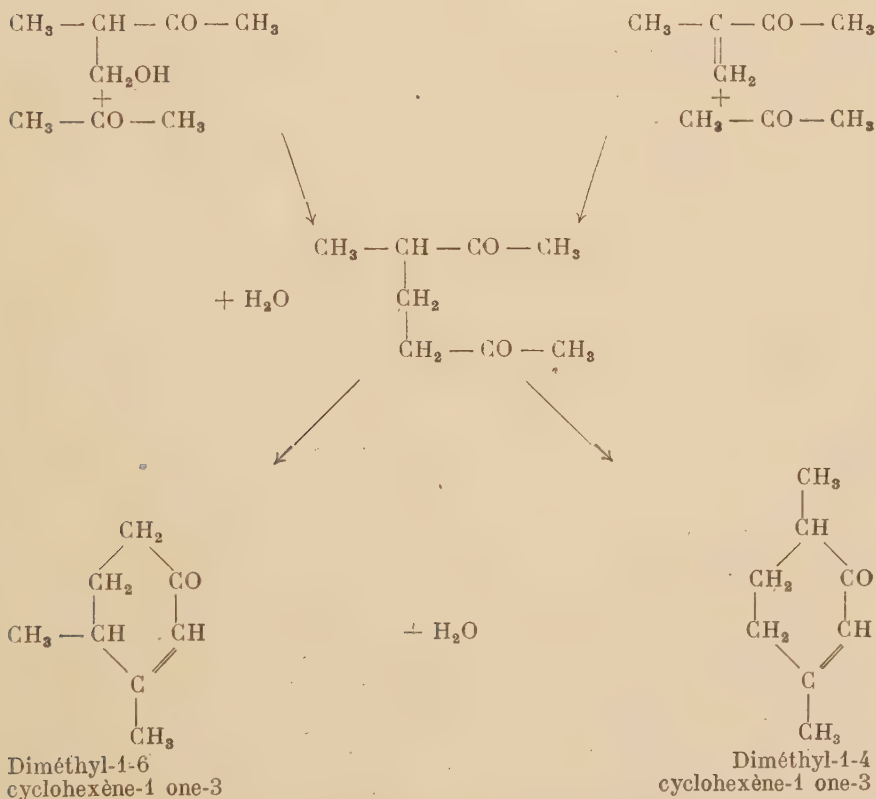
1. Le mécanisme de la combinaison trioxyméthylène-méthyléthylcétone peut être appliqué à d'autres cétones et la formation de l'isophorone à partir de l'acétone est probablement due à une réaction du même type.
2. La constitution des composés obtenus par action du trioxyméthylène sur la méthyléthylcétone étant établie, on peut compléter le tableau dressé par MORGAN MFGSON et PEPPER (15) (voir page suivante).

II. ACTION DE LA MÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3 ET DE LA MÉTHYL-2 BUTANOL-1 ONE-3 SUR L'ACÉTONE

A la suite des résultats précédents, nous avons essayé d'étendre cette méthode de condensation, en remplaçant la méthyléthylcétone par d'autres cétones méthylées.

Nous avons recherché un composé identifiable dont le nombre d'isomères cyclaniques soit réduit.

La diméthyl-1-4 cyclohexène-1 one-3, répondait à ces exigences ; de plus, ce composé obtenu par action de l'acétone sur la méthyl-2 butène-1 one-3, permet de vérifier le mécanisme de la réaction dans le cas d'une condensation mixte, c'est-à-dire de savoir si le groupement carbonyle est celui de la méthyl-2 butène-1 one-3 ou celui de la molécule d'acétone ; en effet, on peut obtenir les deux réactions suivantes :



Nous avons donc fait réagir avec l'acétone, la méthyl-2 butène-1 one-3 et la méthyl-2 butanol-1 one-3.

a) On place dans un ballon de 500 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant et d'une gaine thermométrique : 68 g d'acétone, 15 g de méthyl-2 butanol-1 one-3 et 3,5 cm³ de potasse méthylique 2N.

On chauffe à reflux durant 20 minutes ; après neutralisation par l'acide chlorhydrique on évapore l'acétone n'ayant pas réagi, on distille sous pression réduite :

Eb ₁₉	< 87°	4 g
—	87° — 90°	0,5 g
—	90° — 100°	3,5 g

La fraction passant jusqu'à 87° sous 19 mm a une odeur très nette d'oxyde de mésityle.

Les deux dernières fractions sont redistillées : Eb₂₈ : 105° — 110°, 2 g ; n_D^{27} : 1,477.

Ce qui correspond à un rendement de 11 % en diméthyl-1-6 (ou 1-4) cyclohexène-1 one-3.

b) La condensation de la méthyl-2 butène-1 one-3 et de l'acétone s'effectue de la même manière en partant de 784 g d'acétone, 142 g de méthyl-2 butène-1 one-3 et de 65 cm³ de potasse méthylique 2N.

Le liquide s'échauffe rapidement jusqu'à ébullition que l'on prolonge par un chauffage de 15 minutes ; après refroidissement et neutralisation on évapore l'acétone n'ayant pas réagi, on rectifie.

Eb ₂₂ : 40° — 70°		
70° — 95°	13 g	n_D^{20} : 1,4525
95° — 100°	43 g	n_D^{20} : 1,485

La troisième fraction correspond à un rendement de 20,5 %.

Constantes de la cétone régénérée de sa semicarbazone :

Eb₂₂ : 98° ; Eb₇₄₆ : 202°—204° ; n_D^{22} : 1,4850 ; d_4^{22} : 0,947 ; R. M. cal. : 36,48 ; tr. : 37,48.

Semicarbazone, (alcool méthylique), F : 185° - 186°, (bloc de Lunge).

C₉H₁₆ON₃, N % calculé : 23,19 ; trouvé : 23,64.

Comparons ces constantes avec celles données dans la littérature : la diméthyl-1-6 cyclohexène-1 one-3 (Eb₁₅ : 92°-95° ; oxime : Eb₁₅ : 132°-135°), a été préparée par DÉCOMBE (117) qui l'obtient en condensant l'acétylacétate d'éthyle avec la méthyl-2 chloro-1 butanone-3 ; ce produit aurait été également préparé par TIEMAN (118) sous le nom de laurénone en partant de l'acide lauronolique, voir à ce sujet : BREDT (119). NOYES et DERICK (120) ; les constantes de la laurénone sont les suivantes :

Eb₁₅ : 92°—95° ; n_D : 1,48535 ; $d^{12,5}$: 0,9572 ; oxime F : 105°—107°.

FRANCK, ARMSTRONG, KWIATEK et PRICE (122) pensent avoir isolé cette cétone, en traitant le diméthyl-4-5 hexanolide-1-4 par l'anhydride phosphorique ; ils indiquent : Eb_{18} : 100°-101° ; n_D^{20} : 1,4779 ; semicarbazone F : 183° - 184°

La diméthyl-1-4 cyclohexène-1 one-3 a été préparée par MOUSSEON et WINTERNITZ (121) par action de l'acide chlorhydrique sur le diméthyl-1-4 cyclohexadiène-2-6, suivie d'une hydrolyse et de l'oxydation de l'alcool secondaire cyclique, ces auteurs indiquent :

Eb_{18} : 71° ; n_D^{18} : 1,4805 ; d_{18}^{18} : 1,008 ; semicarbazone : F : 138°-139°.

Devant le peu de concordance existant entre les constantes des produits préparés, nous avons été obligé de passer aux dérivés hydrogénés pour trouver la constitution de cette cétone cyclique.

Hydrogénation de la diméthyl-cyclohexénone.

Cette hydrogénation se fait sur nickel Raney avec un rendement quantitatif, le traitement du produit d'hydrogénation par le chlorhydrate de semicarbazide conduit à deux semicarbazones, l'une fondant à 170°-171° (A), point de fusion pris en tube scellé au bloc de Lunge, et l'autre (B) fondant à 148° (bain de mercure) ; ces deux produits ont été recristallisés dans le mélange eau-alcool.

$C_9H_{17}ON_3$, N % calculé : 22,93 ; (A) trouvé : 23,03 ; (B) trouvé : 22,91.

La semicarbazone (B) représente en poids 1/6 de (A), nous n'en avons pas assez pour régénérer la cétone à partir de (B).

La semicarbazone (A), nous a permis de régénérer la cétone saturée correspondante par l'acide oxalique avec un rendement de 76 %.

Nous avons trouvé :

Eb_{749} : 172°-173° ; n_D^{22} : 1,4445 ; d_4^{22} : 0,905 ; R. M. cal. : 36,95 ; tr. 36,87.

Nous avons cherché dans la littérature si cette cétone saturée correspondait à la diméthyl-1-4 ou à la diméthyl-1-6 cyclohexanone-3.

La diméthyl-1-6 cyclohexanone-3 a été décrite par AUWERS (115), SABATIER et MAILHE (123), DÉCOMBE (124), UNGNADE et Mc LAREN (125), ces auteurs indiquent tous un point d'ébullition voisin de 186°-189° et une semicarbazone fondant vers 189° sauf SABATIER et MAILHE qui donnent un point de fusion de 175°.

La diméthyl-1-4 cyclohexanone-3 a fait l'objet de plus nombreux travaux, SABATIER et MAILHE (123), KOTZ (126), LESER (127), SKITA (128), UNGNADE et Mc LAREN (125), GODECHOT et BEDOS (129), TIFFENEAU et ses collaborateurs (130), HARDING, HAWORTH et PERKIN (131).

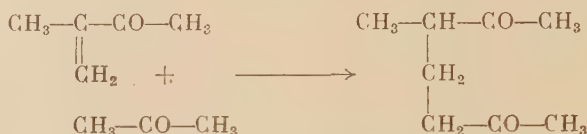
Ces auteurs indiquent un point d'ébullition voisin de 174° et une semicarbazone dont le point de fusion varie suivant les références de 155° à 176°, sauf GODECHOT et BEDOS (129) qui trouvent 2 stéréoisomères dont les semicarbazones fondent à 122° et 155°.

L'écart des points d'ébullition entre la diméthyl-1-6 cyclohexanone-3 et la

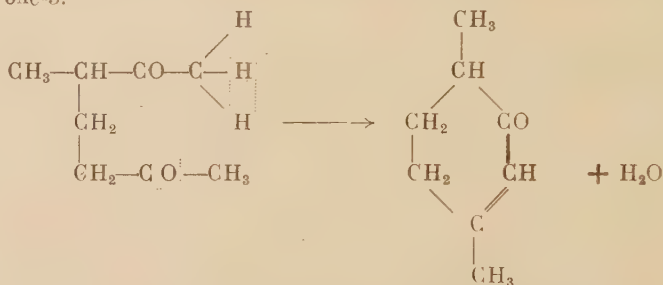
diméthyl-1-4 cyclohexanone-3 est à lui seul assez élevé pour nous permettre d'attribuer cette seconde formule au produit que nous avons préparé.

La diméthyl-1-4 cyclohexanone-3 est une cétone cyclique, dans laquelle le groupement carbonyle est celui provenant de la méthyl-2 butène-1 one-3 ; on doit donc admettre le mécanisme réactionnel suivant :

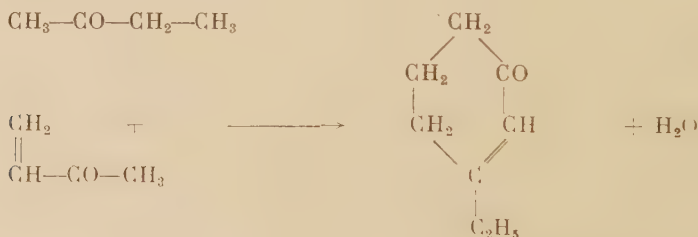
a) Condensation par ouverture de la liaison vinylique et migration d'un atome d'hydrogène :



b) Cyclisation déshydratante de la δ -dicétone instable ; l'atome d'oxygène apporté par l'acétone étant éliminé avec deux atomes d'hydrogène de la méthyl-2 butène-1 one-3.

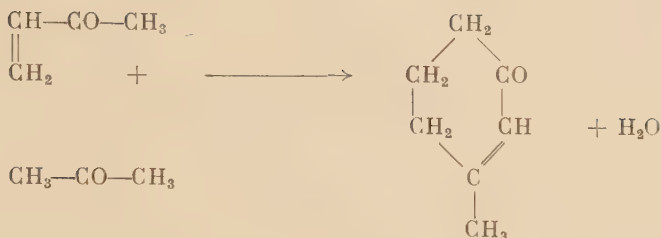


Notons enfin qu'un brevet de l'I. G. FARBEN (132) revendique la préparation de l'éthyl-1 cyclohexène-1 one-3 par action de la méthyléthylcétone sur la méthylvinylcétone ; cette préparation est bien en accord avec nos observations, le groupement carbonyle du cycle est celui de la cétone α -éthylénique.



III. ACTION DE LA BUTÈNE-1 ONE-3 ET DE LA BUTANOL-1 ONE-3 SUR L'ACÉTONE.

Nous avons voulu étendre les résultats de la condensation méthyl-2 butène-1 one-3 avec l'acétone en remplaçant la cétone α -éthylénique par la butène-1 one-3 dans le but d'obtenir la méthyl-1 cyclohexène-1 one-3.



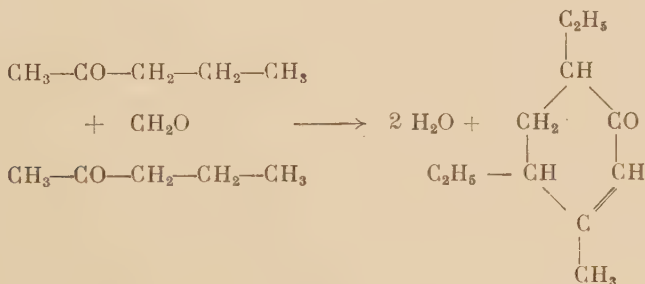
Cette synthèse avait déjà été réalisée en phase vapeur par l'I. G. FARBEN (132) ; en phase liquide nous n'avons pas pu la reproduire, nous avons seulement noté la présence d'oxyde de mésityle.

En remplaçant la butène-1 one-3 par la butanol-1 one-3, nous avons obtenu un produit dont l'indice de réfraction est de 1,4948 à 24°, alors que pour la méthyl-1 cyclohexène-3 one-3, $n_D^{18,5}$: 1,490 ; signalons enfin que la condensation acétone trioxyméthylène en présence de potasse méthylique 2N ne produit que de l'oxyde de mésityle.

IV. ACTION DU TRIOXYMÉTHYLÈNE, DE L'ÉTHYL-2 BUTANOL-1 ONE-3 ET DE L'ÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3 SUR LA MÉTHYLPROPYLCÉTONE.

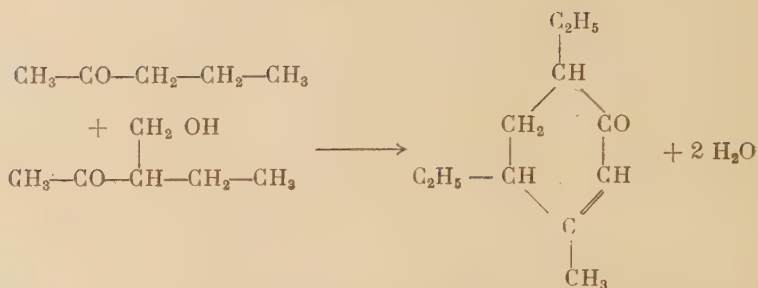
Nous avons répété les mêmes essais que dans le cas de la méthyléthylcétone.

A) Condensation du trioxyméthylène avec la méthylpropylcétone.



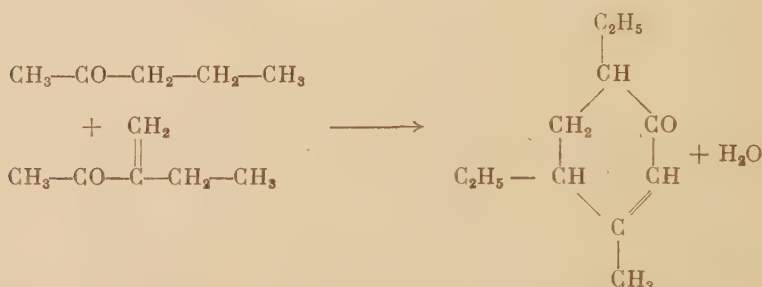
Dans un ballon de un litre on place : 15 g de trioxyméthylène, 344 g de méthylpropylcétone et 12 cm³ de potasse méthylique 2N ; la dissolution du trioxyméthylène se fait en 7 minutes, la température monte à 40°, on chauffe ensuite pendant 2 h 30 mn ; après neutralisation, on sépare un liquide que l'on rectifie sous pression réduite, on recueille ainsi 16,5 g entre 133° et 138° sous une pression de 25 mm, ce qui correspond à un rendement de 20 % en méthyl-1 diéthyl-4-6 cyclohexène-1 one-3.

B) Condensation de l'éthyl-2 butanol-1 one-3 avec la méthylpropylcétone.



On utilise pour cette condensation : 15 g de cétol, 100 g de méthylpropylcétone et 4 cm³ de potasse méthylique 2N ; durée de chauffage à reflux 1 h 10 mn ; après neutralisation on distille, le rendement en méthyl-1 diéthyl-4-6 cyclohexène-1 one-3 est de 23,2 %.

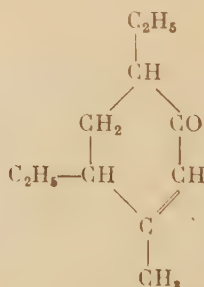
C) Condensation de l'éthyl-2 butène-1 one-3 avec la méthylpropylcétone.



On obtient un rendement de 7,1 % en cétone cyclique, en partant de 21g d'éthyl-2 butène-1 one-3, de 100 g de méthylpropylcétone et de 6 cm³ de potasse méthylique 2N.

Nous n'avons pas pu obtenir de dérivés cristallisés de cette cétone cyclique, la semicarbazone et la dinitrophénylhydrazone sont huileuses ; pour fractionner la méthyl-1 diéthyl-4-6 cyclohexène-1 one-3, nous avons utilisé une colonne à empilement Dixon (petits anneaux de toile d'acier de maille 80 et de 3 mm de diamètre).

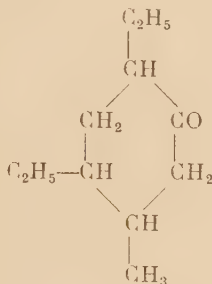
MÉTHYL-1 DIÉTHYL-4-6 CYCLOHÉXÈNE-1 ONE-3



Eb₂₁ : 129°-131° ; $n_D^{17,5}$: 1,485 ; $d_4^{17,5}$: 0,930 ; R. M. cal. : 50,34 ; tr. : 51,15.

L'hydrogénation catalytique sur nickel Raney de la cétone précédente conduit à la méthyl-1 diéthyl-4-6 cyclohexanone-3.

MÉTHYL-1 DIÉTHYL-4-6 CYCLOHEXANONE-3



Eb₁₇ : 110°-112° ; n_D^{20} : 1,459.

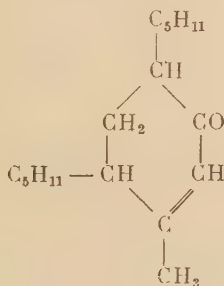
Semicarbazone, (eau-alcool), F : 202°-204°, (tube scellé au bloc de Lunge).

C₁₂H₂₃ON₃, N % calculé : 18,81 ; trouvé : 18,67.

V. ACTION DU TRIOXYMÉTHYLÈNE SUR LA MÉTHYLHEXYL-CÉTONE.

Cette condensation est effectuée à partir de 15 g de trioxyméthylène, 384 g de méthylhexylcétone et de 20 cm³ de potasse méthylique 2N ; la dissolution du trioxyméthylène se fait en 5 minutes, on chauffe au bain-marie 1 heure, on évapore l'alcool méthylique et l'on chauffe à reflux durant 2 heures, la température du liquide atteint 161° ; après neutralisation, on élimine la méthylhexylcétone, on obtient 42 g d'un produit distillant entre 143°-147° sous une pression de 3 mm.

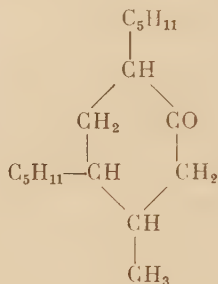
MÉTHYL-1 DIAMYL-4-6 CYCLOHEXÈNE-1 ONE-3



$\text{Eb}_{2,8}$: 139°-140° ; $n_D^{21,5}$: 1,4760 ; $d_4^{21,5}$: 0,893 ; R. M. cal. : 78,04 ; tr. : 78,9.
 $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}$, C % calculé. : 81,53 ; trouvé : 81,14 ; H % calculé : 12,07 ; trouvé : 12,21.

Cette cétone est hydrogénée catalytiquement sur nickel Raney en méthyl-1 diamyl-4-6 cyclohexanone-3.

MÉTHYL-1 DIAMYL-4-6 CYCLOHEXANONE-3



$\text{Eb}_{3,5}$: 138°-140° ; n_D^{19} : 1,4652 ; d_4^{19} : 0,8865 ; R. M. cal. : 78,52 ; tr. : 78,61.
 $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}$, C % calculé : 80,23 ; trouvé : 80,01 ; H % calculé : 12,70 ; trouvé : 12,76.

Ce composé cyclique ne donne pas de dérivés cristallisés.

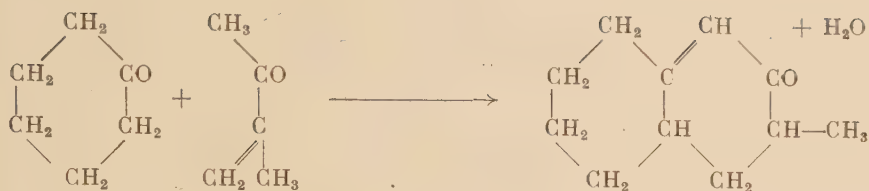
Signalons que dans un premier essai de condensation, la méthylhexylcétone utilisée était acide, pour la même quantité de potasse, le milieu réactionnel était nettement moins alcalin et nous avons obtenu l'amyl-2 butanol-1 one-3 déjà décrite par Dubois (133).

VI. ACTION DU TRIOXYMÉTHYLÈNE, DE LA MÉTHYL-2 PENTANOL-1 ONE-3 ET DE LA MÉTHYL-2 PENTÈNE-1 ONE-3 SUR LA DIÉTHYLCÉTONE.

Nous voulions préparer la triméthyl-2-4-6 éthyl-1 cyclohexène-1 one-3 ; en opérant comme pour les essais précédents nous avons toujours obtenu dans le cas de l'action du trioxyméthylène sur la diéthylcétone le cétole correspondant avec 31 % de rendement. Ce cétole ne donne lieu à aucune réaction avec la cétone saturée il en est de même de la cétone éthylénique que l'on prépare par déshydratation du cétole.

VII. ACTION DE LA MÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3 SUR LA CYCLOHEXANONE.

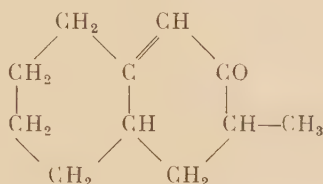
En admettant un mécanisme réactionnel analogue à l'action de la méthyl-2 butène-1 one-3 sur l'acétone, on doit obtenir la méthyl-3 octalone-2 Δ -9-1.



Dans un ballon de 2 litres muni d'un réfrigérant ascendant, on place : 49 g de méthyl-2 butène-1 one-3, 500 g de cyclohexanone, et 37 cm³ de potasse méthylique 2N.

En 3 minutes, la température atteint 60° ; on chauffe 1 minute à reflux, après neutralisation et évaporation de la cyclohexanone en excès, on obtient 85,5 g d'un produit distillant entre 133°-138°, sous une pression de 14 mm. ce qui correspond à un rendement de 90 % en méthyl-3 octalone-2 Δ-9-1.

MÉTHYL-3 OCTALONE-2 Δ-9-1



Produit régénéré de sa semicarbazone :

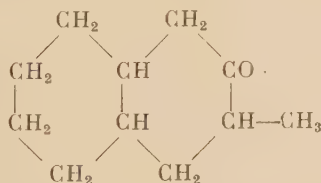
Eb₁₃ : 132°,5-133°,5 ; $n_D^{17,5}$: 1,5142 ; $d_4^{17,5}$: 1,004 ; R. M. cal. : 48,14 ; tr. : 49,19.

Semicarbazone, (eau-alcool), F : 202°, (tube scellé au bloc de Lunge).

C₁₂H₁₉ON₃, N % calculé : 18,99 ; trouvé : 18,95.

L'hydrogénation catalytique de la cétone précédente conduit à la méthyl-3 décalone-2.

MÉTHYL-3 DÉCALONE-2



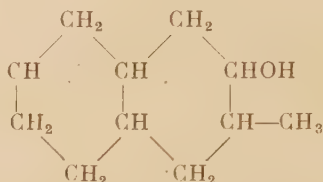
Eb₁₃ : 123°,5 ; $n_D^{17,5}$: 1,4940 ; $d_4^{17,5}$: 0,982 ; R. M. cal. 48,61 ; tr. : 49,21.

Semicarbazone, (eau-alcool), F : 208°-209°, (bain de mercure).

C₁₂H₂₁ON₃, N% calculé : 18,81 ; trouvé : 18,97.

Les isomères cyclaniques de la méthyl-3 décalone-2 ont tous été décrit par TSATSAS (134), cet auteur signale pour l'un des isomères une semicarbazone fondant à 207°.

MÉTHYL-3 DÉCALOL-2



Ce composé est obtenu par hydrogénation de la méthyl-3 décalone-2 sur nickel Raney.

Eb₁₃ : 125° ; n_D^{19} : 1,4969 ; d_4^{19} : 0,978 ; R. M. cal. : 50,12 ; tr. : 50,23.

Phthalate, (benzène), F : 165°-165°5, (bain de mercure).

C₁₉H₂₄O₄, C % calculé : 72,12 ; trouvé : 71,85 ; H % calculé : 7,64 ; trouvé : 7,69.

Déshydratation du méthyl-3 décalol-2.

On chauffe à reflux pendant 2 heures, 37,5 g de méthyl-3 décalol-2 avec 17 g d'acide phosphorique concentré ; après extraction à l'éther et séchage sur carbonate de potassium, on distille :

Eb ₁₃	60°- 88°	3 g
	88°- 97°	11,5 g
	97°-116°	4 g
	116°-130°	0,5 g

La fraction Eb₁₃ : 88°-97° est composée principalement de méthyl-3 octaline-2.

Pour être sûr de la constitution du produit de condensation de la méthyl-2 butène-1 one-3 sur la cyclohexanone, nous avons préparé le β-méthyl-naphthalène en traitant la fraction précédente par du soufre en fleur, on chauffe au bain d'huile pendant 10 heures entre 180° et 200°, nous séparons 3 g d'un produit distillant entre 105° et 112° sous une pression de 11 mm ; cette fraction a un point de fusion voisin de 30°.

Le picrate du β-méthyl-naphthalène est obtenu en dissolvant 1 g d'hydrocarbure dans 10 cm³ d'alcool absolu et 1,6 g d'acide picrique dans 16 cm³ d'alcool absolu ; ces deux solutions sont portées à l'ébullition et mélangées, il précipite rapidement des aiguilles jaunes dont le point de fusion au bain de mercure après recristallisation dans l'alcool absolu est de 115° (bain de mercure), en accord avec BARIL et HAUBER (135).

VIII. ESSAI DE CONDENSATION DE LA MÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3 SUR L' α -INDANONE.

Désirant préparer des hydrofluorénones, nous avons fait réagir 24 g de méthyl-2 butène-1 one-3 sur 19 g d' α -indanone en solution dans 50 cm³ d'alcool méthylique, en présence de 20 cm³ de potasse méthylique 2N, quelques minutes après le mélange des réactifs, le liquide entre en ébullition, ébullition que l'on prolonge un quart d'heure par chauffage. Après neutralisation par l'acide chlorhydrique commercial (4 cm³), on abandonne 4 heures à la glacière, il se forme un précipité abondant que l'on isole par filtration sur buchner, ce produit est un mélange de produit organique et de chlorure de potassium résultant de la neutralisation de la potasse par l'acide chlorhydrique ; le produit organique est dissous dans le benzène, le chlorure de potassium est séparé par filtration chaude.

On récupère 9,5 g d'un composé qui après deux recristallisations dans l'éthylchlorure de carbone a un point de fusion de 184° (bain de mercure).

Analyse, C % calculé : 85,20 ; trouvé : 80,42 ; H % calculé : 7,16 ; trouvé : 7,87.

L'analyse indique que la condensation ne s'est pas faite de la manière prévue, mais les pourcentages trouvés semblent indiquer que deux molécules de méthyl-2 butène-1 one-3 auraient réagi avec une molécule d' α -indanone avec élimination d'une molécule d'eau; en effet dans ce cas les pourcentages théoriques de carbone : 80,8 % et d'hydrogène : 7,85 % sont en accord avec l'analyse.

IX. ESSAI DE CONDENSATION DE LA CYCLOHEXANONE AVEC L'OXYDE DE MÉSITYLE.

Nous avons essayé de voir si d'autres cétones α -éthyléniques se comportaient comme les cétones vinyliques.

Pour cela nous avons remplacé la méthyl-2 butène-1 one-3 par l'oxyde de mésityle dans la condensation avec la cyclohexanone. On place dans un ballon de un litre : 400 g de cyclohexanone, 49 g d'oxyde de mésityle, 35 cm³ de potasse méthylique 2N.

On chauffe à reflux durant 30 minutes, après neutralisation et élimination de la cyclohexanone n'ayant pas réagi, on distille :

Eb ₁₇	58° - 95°
	95° - 140°
	140° - 152°

Les deux dernières fractions sont rectifiées et l'on obtient, Eb₁₅ : 137°-140°, 34,5 g ; n_D^{21} 1,5065.

Un autre essai donne comme point d'ébullition: Eb₂₀ : 146°-150°

La semicarbazone obtenue avec un rendement de 97 % fond à 172° (bloc de Lunge) après recristallisation dans le mélange eau-alcool 50 %. Ce produit n'est pas le composé attendu, mais la cyclohexylidène-cyclohexanone.

CONCLUSIONS.

D'après ces différents essais il semble que la préparation directe des dérivés de la cyclohexène-1 one-3 à partir du trioxyméthylène ne peut se faire qu'avec des cétones saturées méthylées du type :



comme la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone, ou la méthylhexylcétone. Le groupement méthylène en α de la fonction cétone semble jouir de propriétés particulières. Les autres cétones donnent, quelle que soit la quantité de catalyseur, une méthylolcétone.

Dans le cas des condensations mixtes, des résultats ont été obtenus lorsque l'on fait réagir une cétone en $R-CH_2-CO-CH_3$ avec une cétone vinylique ; l'oxyde de mésityle, cétone non vinylique, ne donne pas de réactions de ce type ; la cyclohexanone semble se comporter comme une cétone méthylée et non comme une cétone ayant son CO compris entre deux groupements méthylène.

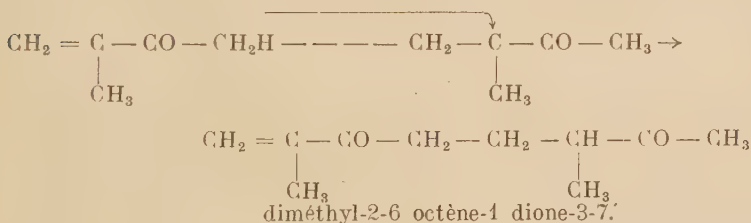
CHAPITRE V

EMPLOI DES ALCOYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3 EN SYNTHÈSE DIÉNIQUE

A) INTRODUCTION

Ayant conservé, durant 60 jours, 85 g de méthyl-2 butène-1 one-3 à l'abri de la lumière et en présence d'hydroquinone (1 %), afin d'éviter une polymérisation vinylique de la cétone, nous avons constaté une transformation d'une partie de la méthyl-2 butène-1 one-3 en un composé de point d'ébullition nettement plus élevé ; or la firme BAYER à la suite de brevets revendiquant la préparation de la butène-1 one-3 et de la méthyl-2 butène-1 one-3 (9) (10), signalait également une dimérisation (136) de ces deux cétones α -éthyléniques sous l'action de la chaleur ou du temps.

MERLING et KOHLER qui prirent ce groupe de brevets admettent une réaction explicable par la migration d'un hydrogène du groupement méthyle terminal sur le carbone de l'autre molécule porteur du groupement méthyle.



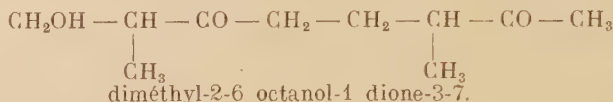
Cette firme indiquait également comme point d'ébullition : 187°-194° et une semicarbazone fondant à 183° ; de plus, par lente distillation sous pression atmosphérique, la diméthyl-2-6 octène-1 dione-3-7 se dépolymérisait pour redonner la méthyl-2 butène-1 one-3.

BAYER signalait aussi que la butène-1 one-3 réagissait sur elle-même pour donner l'octène-1 dione-3-7 :



Les demandeurs s'étonnaient pourtant que des δ -dicétones stables soient obtenues par ce procédé car au moment où ces brevets furent pris on ne connaissait pas de dicétones-1-5 et dans tous les cas où ces dicétones auraient dû se former, il se faisait une transformation en cyclohexanolone qui conduisait ensuite par déshydratation à une cyclohexénone.

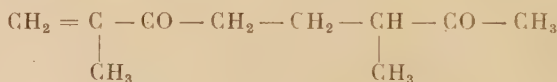
Enfin un autre brevet (137) indiquait qu'à partir de la butène-1 one-3, de la méthyl-2 butène-1 one-3 ou de leurs dimères, on obtenait un cétol par hydratation de la liaison éthylénique en présence d'acide formique ou d'acide sulfurique, ainsi dans le cas de la méthyl-2 butène-1 one-3 :



Eb₁₈ : 148° ; Eb₇₆₀ : 264°-268° ; Semicarbazone F : 209°-210°.

STAUDINGER et RITZENTHALER (11) étudiant les polymères obtenus à partir de la méthyl-2 butène-1 one-3 admettent que le dimère préparé par BAYER n'est pas un produit intermédiaire de la polymérisation vinylique.

Nous appuyant sur ces faits nous nous sommes efforcés dans une série de réactions de vérifier cette formule :



en nous attachant aux trois fonctions de ce composé :

Deux groupements carbonyle dont un méthylé.

Une liaison éthylénique terminale (vinylique).

Nous avons essayé de reconnaître et de doser le groupement vinylique de la diméthyl-2-6 octène-1 dione-3-7 par ozonolyse suivant la méthode de DELEURE (138).

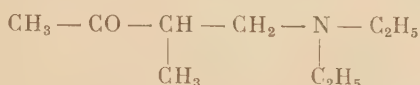
En appliquant cette méthode nous avons constaté l'absence du groupement vinylique.

Pour vérifier l'existence d'une liaison éthylénique en α d'une fonction cétone, nous avons tenté l'addition d'une amine secondaire, car la méthyl-2 butène-1 one-3 qui, en théorie, aurait le même motif structural que son produit de dimérisation fixe les amines secondaires, voir à ce sujet : BAYER (139), MANNICH (140) et CURTAZ (141) ; dans le cas de la diéthylamine, BAYER (142) indique comme point d'ébullition Eb₁₆ : 77°-78°.

Pour essayer de fixer la diéthylamine sur le dimère de la méthyl-2 butène-1 one-3, on place dans un erlen de 250 cm³ : 10 g de dimère, 40 cm³ d'éther et 4,5 g de diéthylamine, il n'y a pas d'élévation de température au moment du mélange ; on laisse 4 jours en contact à la température ambiante, à la distil-

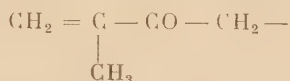
lation on récupère les réactifs sans constater la formation de produit d'addition.

En opérant suivant la même technique avec la méthyl-2 butène-1 one-3 on obtient le dérivé aminé de la cétone :



point d'ébullition sous une pression de 23 mm : 87°-89°.

Si l'on rapproche les formules de la méthyl-2 butène-1 one-3 et celle supposée de son dimère, on constate que ces deux composés auraient le même enchainement.



Comme l'on admet que les cétones vinyliques additionnent les amines, il apparaît que le dimère n'a pas la même structure que la méthyl-2 butène-1 one-3.

Poursuivant nos vérifications, nous avons essayé de voir si le dimère de la méthyl-2 butène-1 one-3 se dépolymérisait en régénérant la cétone vinylique par distillation lente sous la pression atmosphérique ; or nous n'avons pu vérifier cette transformation signalée par BAYER (136).

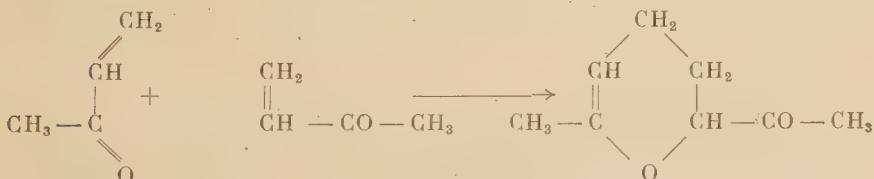
Tous ces résultats nous ont conduit à abandonner la structure dicétonique linéaire proposée par BAYER et admise par STAUDINGER pour envisager une structure pyrannique résultant d'une synthèse diénique.

On sait que des composés contenant un système de doubles liaisons conjuguées :



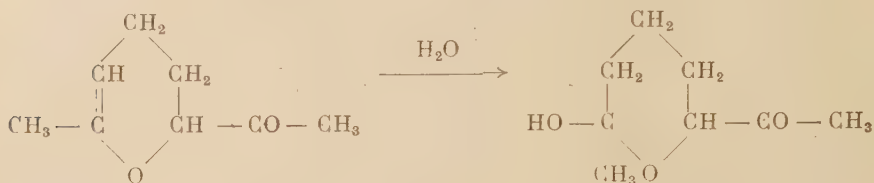
appelés « diènes », et certains dérivés éthyléniques dits « philodiènes », dans lesquels la liaison non saturée est activée par la présence en α de groupements tels que : $\text{C} = \text{O}$, $\text{C} \equiv \text{N}$, $\text{C} = \text{C}$, se combinent après ouverture des doubles liaisons en donnant des cycles non saturés.

Cherchant alors dans la littérature si un cas semblable n'avait pas été déjà observé, nous nous sommes aperçu qu'en 1941 ALDER, HOFFERMANNS et RUDEN (143) étudiant la dimérisation de la méthylvinylcétone avaient bien montré à l'aide de différentes oxydations que le produit de condensation de la cétone α -éthylénique sur elle-même n'était pas l'octène-1 dione-3-7, mais un dérivé dihydropyrannique :

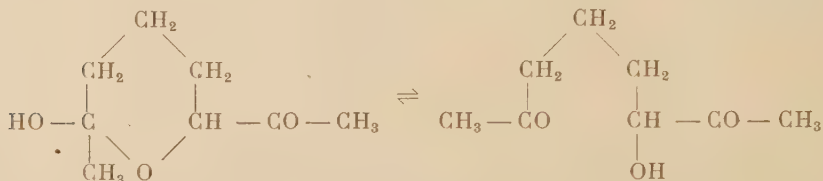


Ces auteurs ont montré notamment, que la fonction cétone réagit en donnant

une monosemicarbazone et une petite quantité de disemicarbazone qui ne proviendrait pas du dimère mais d'une forme hydratée : $C_8H_{14}O_3$



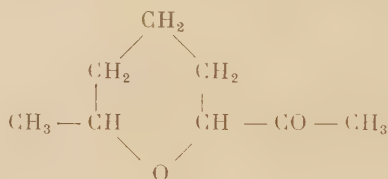
Le produit hydraté existant sous deux formes en équilibre :



La forme linéaire permet d'expliquer la formation d'une disemicarbazone.

Le produit d'hydrogénation du dérivé dihydropyrannique donne uniquement une monosemicarbazone, ce qui est normal puisque l'eau ne peut plus s'additionner sur la molécule. Le cycle tétrahydropyrannique a été oxydé par l'hypobromite de sodium et conduit à un mono-acide.

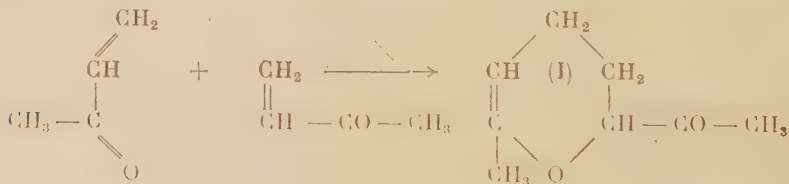
L'oxydation du dimère hydrogéné par le permanganate de potassium en milieu neutre conduit à la lactone de l'acide δ hydroxy n-caproïque, cette oxydation donnerait comme formule au produit d'hydrogénation la constitution :

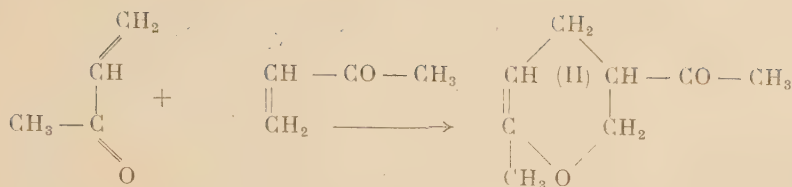


ACÉTYL-2 MÉTHYL-6 TÉTRAHYDROPYRANNE

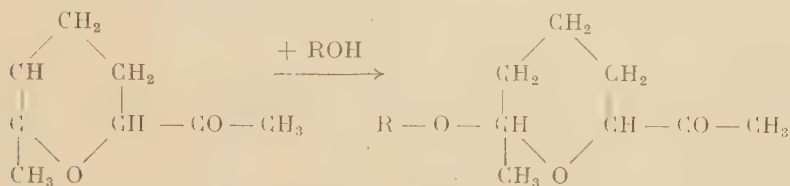
La lactone obtenue est identifiée par oxydation nitrique qui conduit à un mélange d'acides glutarique et succinique.

Signalons également que l'oxydation du dérivé tétrahydropyrannique par l'acide nitrique a permis à ces auteurs de choisir entre les deux réactions suivantes :

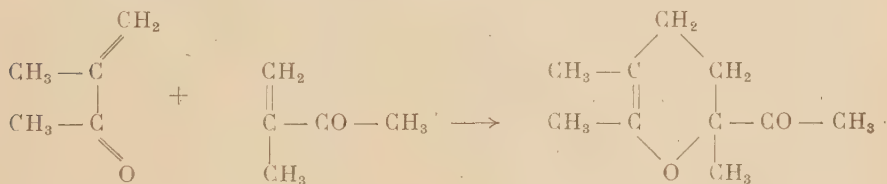




c'est la structure I qui se forme durant la synthèse diénique. Comme autres propriétés du cycle dihydropyrannique on peut noter: l'hydratation avec ouverture du cycle en milieu acide, l'addition des alcools éthylique et méthylique en milieu acétique sur la double liaison ce qui donne des acétals conduisant à des mono-semicarbazones.



Nous avons alors repris l'étude du dimère de la méthyl-2 butène-1 one-3 pour vérifier si ses propriétés correspondaient à celles d'un cycle dihydropyrannique et nous avons effectivement constaté que l'on avait affaire à l'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydro-2-3 pyranne :

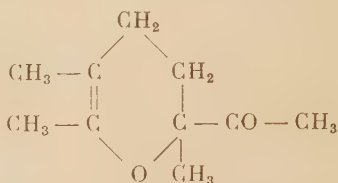


B) PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. DIMÉRISATION PAR SYNTHÈSE DIÉNIQUE DE LA MÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3.

On place dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant et d'une gaine thermométrique, 88 g de méthyl-2 butène-1 one-3 contenant 1 % d'hydroquinone, on chauffe à reflux durant 70 heures, la température du liquide à l'ébullition passe de 95° à 133° ; la distillation donne 56 g de produit passant entre 188°-191°, ce qui correspond à un taux de transformation de 65 %.

ACÉTYL-2 TRIMÉTHYL-2-5-6 DIHYDRO-2-3 PYRANNE



Eb₂₀ : 86°-88° ; Eb₇₅₀ : 189°-190° ; n_D^{25} : 1,4572 ; d_4^{25} : 0,969 ; R. M., cal. 47,36 ; tr. : 47,28.

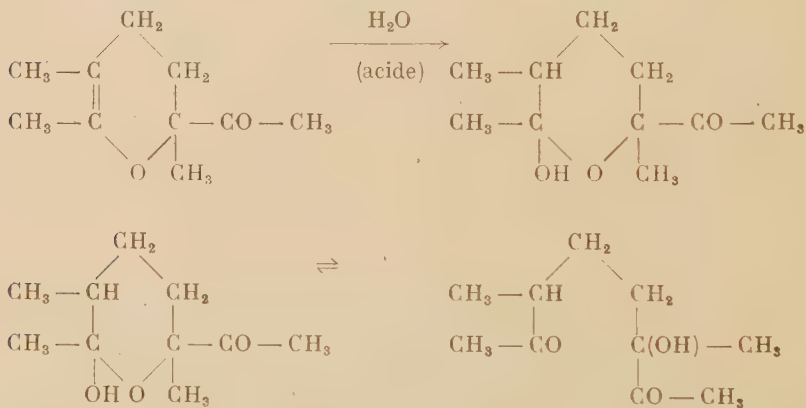
Oxime, (eau-alcool méthylique), F : 70°,5, (bain de mercure).

C₁₀H₁₇O₂N, N % calculé : 7,65 ; trouvé : 7,9.

Semicarbazone, (eau-alcool méthylique), F : 198°, (bloc de Lunge).

Analyse, N % calculé : 18,66 ; trouvé : 27,73.

A première vue les résultats des dosages d'azote dans l'oxime et dans la semicarbazone semblent contradictoires, mais ALDER et ses collaborateurs ont bien signalé qu'en milieu acide les dérivés dihydropyraniques s'hydrolysent avec ouverture du cycle.



Ceci semble conforme aux faits suivants :

I. Les oximes se préparent en milieu alcalin, donc l'hydratation n'a pas lieu et l'on obtient une monoxime.

II. Les semicarbazones se font généralement dans un milieu dont le « Ph » est acide et voisin de 4,2 ; ceci explique que, lorsque nous préparons une semicarbazone, il apparaît par hydratation et ouverture du cycle une nouvelle fonction cétone qui réagit à son tour sur le chlorhydrate de semicarbazide. Le composé

obtenu est bien la disemicarbazone du produit d'hydratation de l'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydro-2-3 pyranne :

$C_{12}H_{24}O_3N_6$, N % calculé : 28 ; trouvé : 27,73.

III. Nous avons contrôlé l'influence du « Ph » du milieu durant la formation de la semicarbazone en opérant en milieu neutre ; pour cela nous avons placé dans un erlen de 125 cm³ :

5 g d'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydro-2-3 pyranne.

4,7 g de carbonate de potassium anhydre.

7 g de chlorhydrate de semicarbazide.

10 cm³ d'eau.

15 cm³ d'alcool éthylique.

On obtient avec un rendement de 90 % une mono-semicarbazone dont le point de fusion après recristallisation dans le mélange eau-alcool méthylique est de 183° (bain de mercure), ce qui correspond au point de fusion donné par BAYER (136).

$C_{11}H_{19}O_2N_3$, N % calculé : 18,66 ; trouvé : 18,31.

Les deux semicarbazones obtenues en milieu acide et en milieu neutre conduisent par hydrolyse à un même composé qui n'est pas l'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydro-2-3 pyranne ; nous avons pensé qu'en milieu acide la molécule dihydropyrannique peut fixer une molécule d'eau.

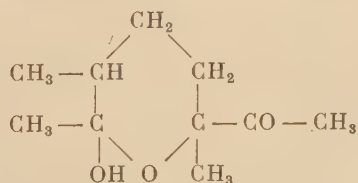
Pour vérifier cette réaction nous avons opéré de la façon suivante :

Dans une bouteille de 2 litres on agite durant 10 heures : 45 g d'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydro-2-3 pyranne avec 500 cm³ d'eau et 55 g d'acide oxalique cristallisé ; après neutralisation au carbonate de sodium on extrait à l'éther, on sèche, on distille après évaporation du solvant :

Eb ₈₈	<160°	6 g
	160°-165°	34 g

ce qui correspond à un rendement de 66,5 % en produit hydraté.

ACÉTYL-2 HYDROXY-6 TRIMÉTHYL-2-5-6 TÉTRAHYDROPYRANNE



Eb₂₀ : 150° ; n_D^{23} : 1,4550 ; d_4^{23} : 1,024 ; R. M. cal. : 49,35 ; tr : 49,34.

Nous avons fait varier la concentration de l'acide durant l'hydratation pour voir si le « Ph » avait une influence sur le rendement de la réaction. Chaque essai correspond à une agitation de 10 heures.

Ph	Rendement
—	—
0,84	66,5 %
2,2	63 %
3,4	50,5 %

La semicarbazone du produit hydraté a été préparée comme celle de l'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydro-2-3 pyranne de deux façons différentes :

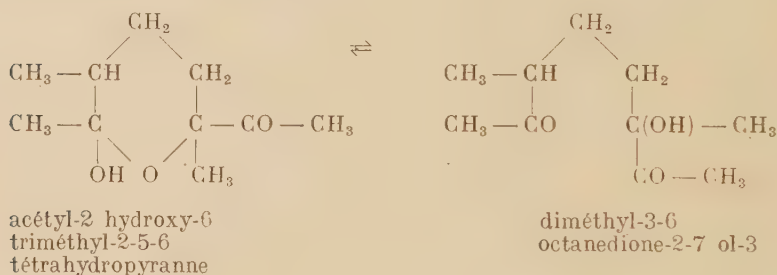
I. En milieu acide « Ph » : 4,2. Rendement : 51 %, recristallisation dans le mélange eau alcool éthylique 33 %, F : 198°.

$C_{12}H_{24}O_3N_6$, N % calculé : 28 % ; trouvé : 27, 9 %.

II. En présence de carbonate de potassium, le rendement est de 54 % ; recristallisation dans le même mélange que précédemment. F : 198°.

Ces deux points de fusion ont été pris en tube scellé au bloc de Lunge. Nous avons fait un essai de point de fusion sur le mélange de ces deux produits nous n'avons pas constaté de variation de la température de fusion.

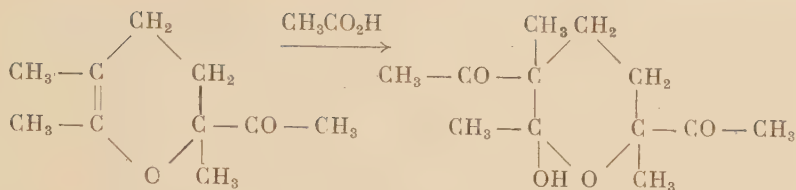
Il est intéressant de remarquer que le pourcentage d'azote de la semicarbazone F : 198°, N % : 27,9 ne correspond pas au dérivé cyclique, mais à une molécule aliphatique comportant deux fonctions cétones.



La déshydratation par l'iode du produit d'hydratation conduit avec un rendement de 55,5 % à l'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydropyranne-2-3, ce qui semble indiquer comme d'ailleurs la réfraction moléculaire, qu'en l'absence de réactif de la fonction cétone nous avons une molécule cyclique, et il est probable qu'en présence de chlorhydrate de semicarbazide le cycle s'ouvre et les deux fonctions cétones peuvent alors réagir.

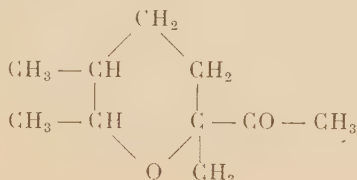
Ces résultats nous ont amené à admettre que lors de la préparation de la semicarbazone du dérivé dihydropyranne, la réaction se faisant en milieu acide « Ph » : 4,2 il pouvait se faire une ouverture du cycle conduisant par la suite à une disemicarbazone, or cette disemicarbazone est bien la même que celle que nous avons obtenue en milieu acide ou en milieu neutre à partir du dérivé hydraté.

Nous avons également essayé de fixer une molécule d'acide acétique sur la double liaison :



on abandonne durant 48 heures, 17 g d'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydro-2-3 pyranne avec 30 g d'acide acétique cristallisable, le mélange devient jaune ; après distillation sous vide nous constatons que les réactifs n'ont subi aucun changement, si l'on opère en présence de chlorure de zinc on obtient des résines.

ACÉTYL-2 TRIMÉTHYL-2-5-6 TÉTRAHYDROPYRANNE



Obtenu avec un rendement de 83,3 % en hydrogénant en présence de platine l'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydro-2-3 pyranne ; c'est un produit d'odeur menthée.

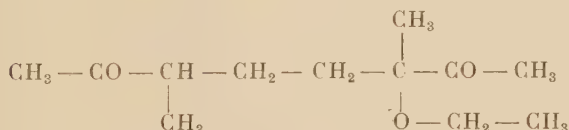
Eb_{18} : 74°-75° ; Eb_{745} : 180° ; n_D^{27} : 1,4413 ; d_4^{27} : 0,951 ; R. M. cal. : 47,83 ; tr. : 47,56.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, C % calculé : 70,5 ; trouvé : 70,35. H % calculé : 10,6 ; trouvé : 10,9.

Semicarbazone, (eau-alcool), F : 176°, (bloc de Lunge en tube scellé).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$, N % calculé 18,5 ; trouvé : 18,71.

DIMÉTHYL-3-6 ÉTHOXY-3 OCTANEDIONE-2-7

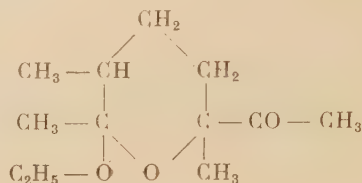


Ce composé a été préparé par addition de l'alcool éthylique sur l'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydro-2-3 pyranne. On place dans un ballon de 250 cm³, 20 g de dérivé pyranique, 20 g d'alcool absolu et 50 g d'acide acétique cristallisable, on abandonne au repos durant 48 heures, on isole par distillation 17 g d'un produit : Eb_{43} : 119°-124°, ce qui correspond à un rendement de 66,5 % en dérivé d'addition.

Eb_{23} : 103°-104°,5 ; n_D^{18} : 1,4468 ; d_4^{18} : 0,987 ; R. M. cal. : 58,76 ; tr. : 57,8.

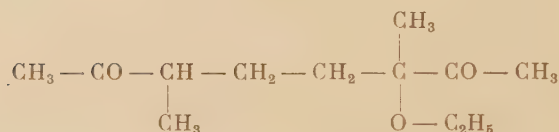
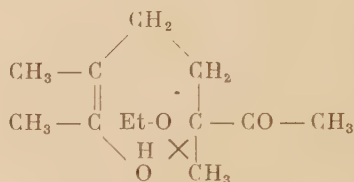
Cette addition de l'alcool éthylique sur l'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydro-2-3 pyranne peut en théorie donner naissance à deux molécules différentes :

I. Une forme cyclique correspondant à l'addition de la molécule d'alcool sur la double liaison :



et qui est l'acétyl-2 triméthyl-2-5-6 éthoxy-6 tétrahydropyranne.

II. Une forme linéaire résultant de l'ouverture du cycle en présence de la molécule d'alcool éthylique :



et qui est la diméthyl-3-6 éthoxy-3 octanedione-2-7.

ALDER et ses collaborateurs (144) dans le cas de l'addition des alcools éthylique et méthylique sur l'acétyl-2 méthyl-6 dihydro-2-3 pyranne admettent la première formule car ces composés d'addition ne donnent que des monosemicarbazones.

Dans notre cas, au contraire, nous n'avons constaté que la formation d'une disemicarbazone.

a) En milieu acide « Ph » : 4,2 la semicarbazone se forme avec un rendement de 66 %. F : 202°-203° (bloc de Lunge en tube scellé).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_6$, N % calculé : 25,6 ; trouvé 25,7.

b) Nous avons également opéré en milieu neutre, nous obtenons avec un rendement de 72,5 % une semicarbazone : F : 203° (bloc de Lunge en tube scellé).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_6$, N % calculé : 25,6 ; trouvé : 26,1.

En résumé nous pouvons dire que contrairement au brevet BAYER et en accord

avec ALDER, la dimérisation ne donne pas de δ -dicétones, mais un dérivé dihydropyrannique sur lequel nous avons pu fixer une molécule d'hydrogène ; le cycle s'ouvre en additionnant l'alcool éthylique. Le cas de l'addition de l'eau est plus complexe, on obtient d'abord un alcool cyclique qui s'ouvre en présence de réactifs de la fonction cétone pour donner avec le chlorhydrate de semicarbazide une disemicarbazone, dérivé que nous obtenons aussi directement en faisant réagir le chlorhydrate de semicarbazide sur le dérivé dihydropyrannique en milieu acide.

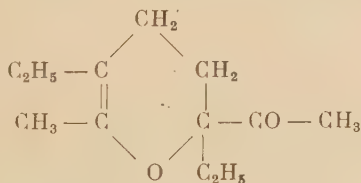
De nos essais, il ressort que la méthyl-2 butène-1 one-3 ne se comporte pas exactement comme la butène-1 one-3 ; en effet, pour ce dernier composé ALDER et ses collaborateurs ont montré que le produit de synthèse diénique donnait un mélange de mono et de disemicarbazone, la disemicarbazone étant en faible quantité. Dans le cas du produit de synthèse diénique de la méthyl-2 butène-1 one-3 on ne trouve qu'une disemicarbazone si ce dérivé est préparé en milieu acide et une monosemicarbazone si on le prépare en milieu neutre ou légèrement alcalin. ALDER indique également que le produit d'addition de l'alcool éthylique sur le dérivé dihydropyrannique conduit à une monosemicarbazone ; dans le cas de la méthyl-2 butène-1 one-3 nous avons préparé une disemicarbazone que ce corps soit obtenu en milieu neutre ou acide.

II. DIMÉRISATION DE L'ÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3.

Afin de voir si les homologues de la méthyl-2 butène-1 one-3 se comportaient de la même façon, nous avons utilisé l'éthyl-2 butène-1 one-3.

On chauffe à reflux en présence d'hydroquinone, 63 g d'éthyl-2 butène-1 one-3 durant 30 heures, la température du liquide en ébullition passe de 119° à 162°, à la distillation on recueille 37g de produit de synthèse diénique, ce qui correspond à un rendement de 58,7 %.

ACÉTYL-2 MÉTHYL-6 DIÉTHYL-2-5 DIHYDRO-2-3 PYRANNE



$\text{Eb}_{24} : 114^{\circ},5-115^{\circ}$; $\text{Eb}_{745} : 226^{\circ}$; $n_D^{17} : 1,4630$; $d_4^{17} : 0,956$; R. M. cal. : 56,59 ; tr. : 56,49.

Semicarbazone, (milieu acide), (eau-alcool), F : 226°-227°, (bloc de Lunge en tube scellé).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_6$, N % calculé : 25,60 ; trouvé : 25,63.

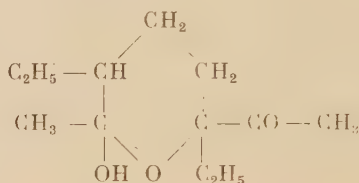
Semicarbazone, (milieu neutre), (eau-alcool), F : 122°, (bloc de Lunge en tube scellé).

$C_{13}H_{23}O_2N_3$, N % calculé : 16,60 ; trouvé : 17,04.

Hydratation de l'acétyl-2 méthyl-6 diéthyl-2-5 dihydro-2-3 pyranne.

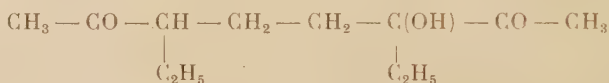
On agite, durant 10 heures, 20 g d'acétyl-2 méthyl-6 diéthyl-2-5 dihydro-2-3 pyranne avec 200 cm³ d'une solution d'acide acétique à 10 %, après neutralisation au carbonate de sodium et extraction à l'éther, on sèche et l'on distille, l'on obtient avec un rendement de 52 % le produit d'hydratation.

ACÉTYL-2 HYDROXY-6 MÉTHYL-6
DIÉTHYL-2-5 TÉTRAHYDROPYRANNE



Eb₁₅ : 158° ; n_D^{17} : 1,4570 ; d_4^{17} : 0,997 ; R. M. cal. : 58,59 ; tr. : 58,45.

Ce composé doit exister en équilibre avec une forme linéaire dicétonique, le diéthyl-3-6 octanedione-2-7 ol-3 :



car comme dans le cas du produit de duplication de la méthyl-2 butène-1 one-3, l'action du chlorhydrate de semicarbazide conduit à une disemicarbazone :

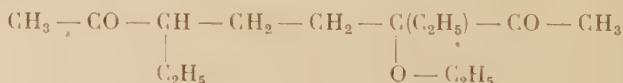
Disemicarbazone, (eau-alcool), F : 226°-227°, (tube scellé au bloc de Lunge).

$C_{14}H_{28}O_3N_6$, N % calculé : 25,60 ; trouvé : 25,42.

Action de l'alcool éthylique sur l'acétyl-2 méthyl-6 diéthyl-2-5 dihydro-2-3 pyranne.

Dans un erlen de 250 cm³ on place : 20 g de dérivé pyranique, 20 g d'alcool absolu et 50 g d'acide acétique cristallisable, on laisse 48 heures en contact, après neutralisation par le carbonate de sodium on distille et l'on obtient avec un rendement de 52 % la diéthyl-3-6 éthoxy-3 octanedione-2-7.

DIÉTHYL-3-6 ÉTHOXY-3 OCTANEDIONE-2-7



Eb_{18} : 125° ; n_D^{14} : 1,4584 ; d_4^{14} : 0,986 ; R. M. cal. : 68,51 ; tr. : 66,83.

Semicarbazone, (eau-alcool), F : 234° (blcc de Lunge en tube scellé).

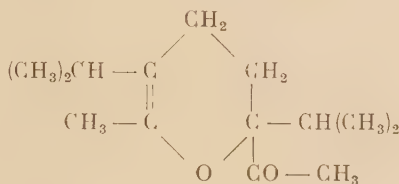
$C_{16}H_{32}O_3N_6$, N % calculé : 23,59 ; trouvé : 24,13.

Nous n'avons pas pu obtenir de dérivé hydrogéné de l'acétyl-2 méthyl-5 diéthyl-2-6 dihydro-2-3 pyranne par hydrogénation catalytique sur platine, Ceci doit provenir de l'encombrement de la double liaison.

III. DIMÉRISATION DE L'ISOPROPYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3.

On chauffe durant 30 heures en présence d'hydroquinone, 19 g d'isopropyl-2 butène-1 one-3, la température du liquide à l'ébullition passe de 134° à 167° , le taux de transformation en produit cyclique est de 47,5 %.

ACÉTYL-2 MÉTHYL-6 DI-ISOPROPYL-2-5 DIHYDRO-2-3 PYRANNE



Eb_{11} : 120° - 121° ; n_D^{25} : 1,4610 ; d_4^{25} : 0,938 ; R. M. cal. : cal. : 65,8 ; tr. : 65,6.

$C_{14}H_{24}O_2$, C % calculé : 75 ; trouvé : 75,37 ; H % calculé : 10,71 ; trouvé : 10,99.

IV. SYNTHÈSE DIÉNIQUE ENTRE LE DIMÉTHYL-2-3 BUTADIÈNE-1-3 ET LA MÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3.

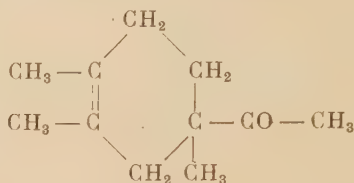
Pour terminer cette étude, nous avons essayé de condenser un hydrocarbure érythrénique sur une cétone vinylique ; la WINGFOOT CORPORATION revendique l'action du butadiène sur la méthylvinylcétone (144), la condensation s'effectue en émulsion aqueuse la température réactionnelle se situant aux environs de 50° ; comme autres hydrocarbures les demandeurs ont pris également : l'isoprène et le diméthylbutadiène.

La SHELL DEVELOPMSNT (145) condense la butène-1, one-3 avec le butadiène-1-3 en autoclave à 100° , le rendement est de l'ordre de 90 %.

Notre essai consistait à faire réagir en phase homogène le diméthyl-2-3 butadiène-1-3 sur la méthyl-2 butène-1 one-3 ; on chauffe à reflux en présence d'hydroquinone, 34 g de cétone vinylique et 100 g de diméthyl-2-3 butadiène-1-3, la température du liquide en ébullition passe au bout de 80 heures de 69° à 78° ,

on obtient avec un rendement de 65 % l'acétyl-1 triméthyl-1-3-4 cyclohexène-3.

ACÉTYL-1 TRIMÉTHYL-1-3-4 CYCLOHEXÈNE-3



Produit régénéré de sa semicarbazone, E_{26} : 111° ; $n_D^{18,5}$: 1,4756; $d_4^{18,5}$: 0,933; R. M. cal. : 50,34 ; tr. : 50,05.

Semicarbazone, (eau-alcool), F : 151° , (bloc de Lunge). En accord avec FARMER et PITKETHLY (147).

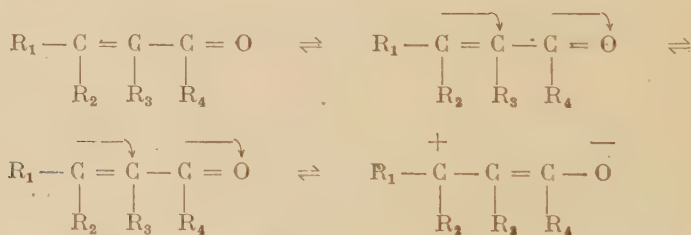
$C_{12}H_{21}ON_3$, N % calculé : 18,85 ; trouvé : 18,70.

Pour terminer cette étude, nous avons essayé de condenser l'oxyde de méthyle sur lui-même, et avec le diméthyl-2-3 butadiène-1-3, dans les deux cas nous n'avons pas constaté de cyclisation, il semble que la présence de deux substituants « méthyle » en β empêche la réaction de s'effectuer. Remarquons que si la molécule ne comporte qu'un radical méthyle fixé sur la double liaison, c'est le cas de l'éthylidène acétone :



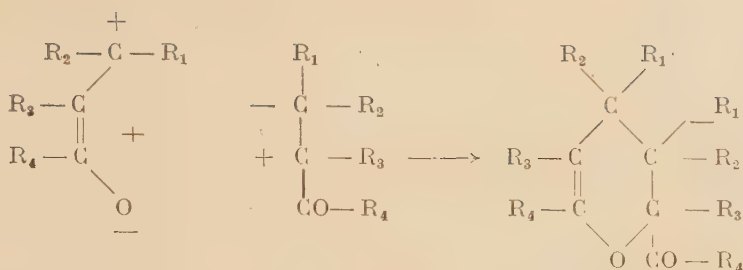
on observe des condensations par synthèse diénique avec des hydrocarbures érythréniques. (146).

La formation de molécules dihydropyranniques peut s'expliquer en admettant qu'à côté de l'ouverture classique en 1-4 du système des deux doubles liaisons conjuguées :



La liaison éthylénique peut également s'ouvrir pour permettre l'obtention d'un cycle :

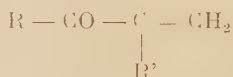




Il faut signaler une anomalie : l'oxyde de mésityle donne rarement des produits d'addition en 1-4 avec les magnésiens et aucun cas de synthèse diénique utilisant cette cétone éthylénique n'est connu, alors que l'acroléine qui donne des produits de synthèse diénique réagit avec les magnésiens uniquement en 3-4.

CONCLUSIONS

Le présent travail a permis de mettre en évidence la grande réactivité des cétones vinyliques du type :



réactivité qui se manifeste tantôt de façon fractionnaire (fonction cétone ou fonction éthylénique), tantôt en bloc (système de deux doubles liaisons conjuguées).

L'étude que nous avons effectuée porte sur les points suivants :

I. Nous avons préparé des alcoyl-2 butène-1 one-3 en modifiant les méthodes utilisées par nos prédécesseurs par condensation du trioxyméthylène sur les cétones de la forme :



Nous avons obtenu ainsi :

La butène-1 one-3.

La méthyl-2 butène-1 one-3.

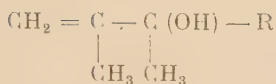
L'éthyl-2 butène-1 one-3.

L'isopropyl-2 butène-1 one-3.

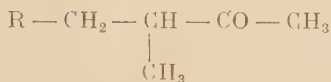
La méthyl-2 pentène-1 one-3.

Les meilleurs rendements n'ont pas été améliorés ; mais ils ont été égaux en employant une technique rapide et simple. La seule difficulté résidant dans la détermination du « Ph » en milieu cétonique.

II. L'action de différents organomagnésiens mixtes sur la méthyl-2 butène-1 one-3 a montré qu'il se fait simultanément des alcools tertiaires α -éthyléniques :



et des cétones saturées :



dont les proportions dépendent du radical de l'organomagnésien utilisé.

Notre étude a porté sur les organomagnésiens suivants :

Bromure d'éthyl-magnésium.

Chlorure de tertiobutyl-magnésium.

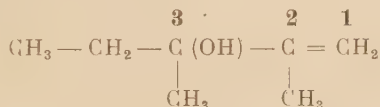
Bromure de n-butyl-magnésium.

Bromure d'isoamyl-magnésium.

Il est intéressant de remarquer que nous avons identifié un cas d'addition totale en 1-4 unique jusqu'ici en série aliphatique et conduisant à la formation exclusive d'une cétone saturée, en faisant réagir le chlorure de tertiobutyl-magnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3.

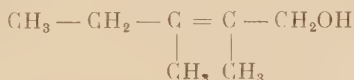
Nous avons pu montrer également que les produits résiduaux de l'opération magnésienne provenaient de la combinaison du complexe magnésien résultant de l'addition en 1-4 et de la méthyl-2 butène-1 one-3.

Un essai de transposition allylique a été effectué sur l'un des alcools tertiaires α -éthyléniques obtenu par la réaction précédente et répondant à la formule :

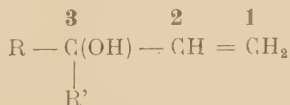


dans le but de vérifier l'influence d'un substituant méthyle sur le carbone 2.

Cette transposition conduit à un alcool primaire α -éthylénique :



Si l'on compare ce résultat avec ceux de la littérature se rapportant aux alcools du type :



il semble que la substitution d'un groupement méthyle à un hydrogène du carbone-2 diminue l'aptitude à la transposition.

III. Nous avons pu synthétiser des alcoylcyclohexène-1 one-3 en faisant agir, sur le trioxyméthylène, les alcoyl-2 butanol-1 one-3 et les [alcoyl-2 butène-1 one-3, des cétones saturées de formule générale :

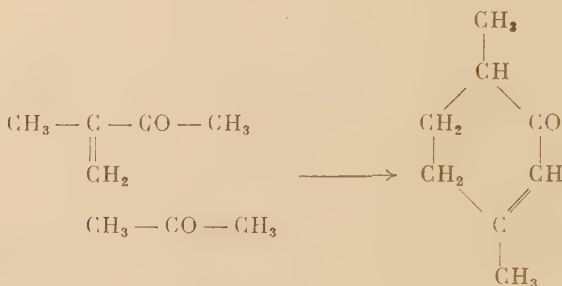


telles que :

α) Des cétones aliphatiques :

l'acétone,
la méthyléthylcétone,
la méthylpropylcétone,
la méthylhexylcétone.

La condensation de l'acétone avec la méthyl-2 butène-1 one-3 conduit à la diméthyl-1-4 cyclohexène-1 one-3 suivant la réaction :

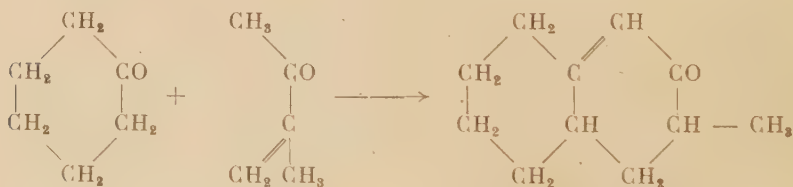


ce qui nous a permis de montrer que le groupement carbonyle du cycle cyclohexénique provient de la cétone vinylique, l'oxygène de la cétone saturée étant éliminé sous forme d'eau durant la cyclodéshydratation.

β) Des cétones cycliques :

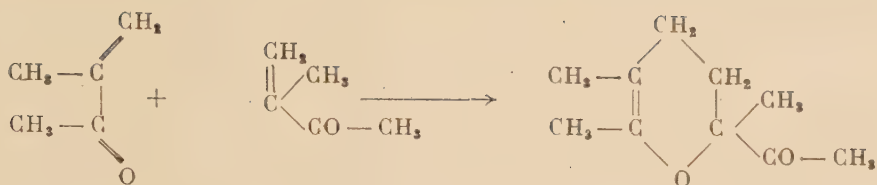
la cyclohexanone,
l'α-indanone.

Dans le cas de la cyclohexanone, la méthyl-2 butène-1 one-3 conduit avec de bons rendements à la méthyl-3 octalone-2 Δ-9-1.

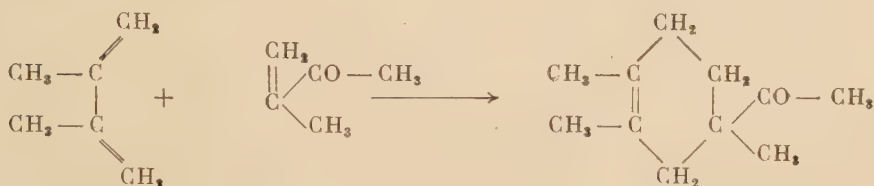


ce qui constitue une voie d'accès à la série hydronaphtalénique, susceptible de généralisation.

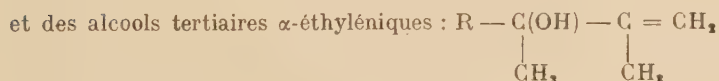
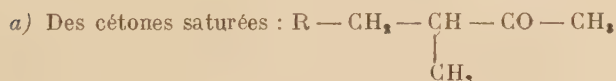
IV. Les cétones vinyliques ont été utilisées dans des synthèses diéniques, où elles fonctionnent simultanément comme diène et comme philodiène, avec formation de composés dihydropyraniques dont les propriétés ont été étudiées :



Signalons que nous avons également effectué une synthèse diénique mixte : méthyl-2 butène-1 one-3, diméthyl-2-3 butadiène-1-3, pour obtenir un homocycle.

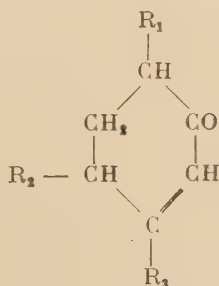


En résumé, notre étude a montré le grand intérêt des alcoyl-2 butène-1 one-3 en synthèse organique. L'utilisation des différentes possibilités offertes par le système de doubles liaisons conjuguées nous a permis d'atteindre des composés de structure et de fonctions très différentes :

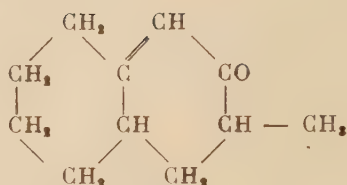


par action des organomagnésiens mixtes.

b) Des alcoyls cyclohexénones :

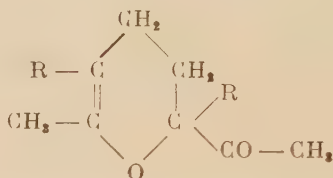


et une cétone bicyclique :

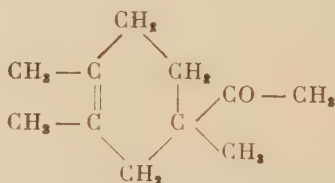


en condensant les alcool-2 butène-1 one-3 avec des cétones saturées ou avec la cyclohexanone.

c) Des hétérocycles
par synthèse diénique :



ou des cétones homocycliques en utilisant comme diène le diméthyl-2-3 butadiène-1-3 :



COMPOSÉS NOUVEAUX PRÉPARÉS

Alcools	Formules	Eb.	F.	n _D ^t	d ₄ ^t
Diméthyl-2-3 pentène-1 ol-3 allophanate	C ₇ H ₁₄ O C ₉ H ₁₆ O ₃ N ₂ C ₇ H ₁₄ O	44°-45°/18 80°/23	147°	1,4324/25° 1,4593/18°	0,843/25° 0,877/18°
Diméthyl-2-3 pentène-2 ol-1 phényluréthane	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N C ₇ H ₁₆ O	162°-164°/745	54°	1,4315/20°	0,840/20°
Diméthyl-2-3 pentanol-1 phthalate	C ₁₃ H ₂₀ O ₄ C ₉ H ₁₈ O	71°-72°/16 110°/26	45°	1,4362/22° 1,462/16°	0,838/22° 0,873/16°
Diméthyl-2-3 heptène 1-ol-3	C ₉ H ₁₈ O	79°-80°/18		1,440/18°	0,844/18°
Diméthyl-2-3 heptène-2 ol-1	C ₁₀ H ₂₀ O	125°/13		1,4969/19°	0,978/19°
Triméthyl-2-3-6 heptène-1 ol-3	C ₁₁ H ₁₈ O				
Méthyl-3 décalol-2 phthalate	C ₁₉ H ₂₄ O ₄		165°-165°5		
Glycols					
Diméthyl-2-3 pentane diol-1-3	C ₇ H ₁₆ O ₂	125°5/22		1,452/23°	0,957/23°
Diméthyl-2-3 heptane diol-1-3	C ₉ H ₂₀ O	140°-141°/17		1,454/24°	0,935/24°
Cétones					
Triméthyl-3-5-5 hexanone-2 semicarbazone	C ₉ H ₁₆ O C ₁₀ H ₂₁ ON ₃	61°/19	176°	1,419/18°	0,824/18°
Triméthyl-1-4-6 cyclohexène-1 one-3 semicarbazone	C ₉ H ₁₄ O C ₁₀ H ₁₇ ON ₃	212°/745	191°-192°	1,4840/17°	0,943/17°
Diméthyl-3-7 octanone-2 semicarbazone	C ₁₀ H ₂₀ O C ₁₁ H ₂₃ ON ₃	88°/22	95°	1,424/21°	0,918/21°
Méthyl-4 diéthyl-4-6 cyclohexène-1 one-3	C ₁₁ H ₁₈ O	129°-131°/24		1,485/17°5	0,930/17°5
Acétyl-1 triméthyl-1-3-4 cyclo-hexène-3 semicarbazone	C ₁₁ H ₁₈ O C ₁₂ H ₂₁ ON ₃	111°/26	151°	1,4756/18°5	0,933/18°5

COMPOSÉS NOUVEAUX PRÉPARÉS

Cétones	Formules	Eb.	n _D ^t	d ₄ ^t
Méthyl-1 diéthyl-4-6 cyclohexanone-3	C ₁₁ H ₂₀ O	110°-112°/17	203°-204°	1,459/20°
semicarbazone	C ₁₂ H ₂₃ ON ₃			
Méthyl-3 octalone-2Δ9-1	C ₁₁ H ₁₆ O	132°5-133°5/13	202°	1,5142/17°5
semicarbazone	C ₁₂ H ₁₉ ON ₃			
Diméthyl-3-6 éthoxy-3 octanedione-2-7	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	103°-104°5/23	203°	1,4468/18°
semicarbazone	C ₁₄ H ₂₅ O ₃ N ₆			
Diéthyl-3-6 éthoxy-3 octanedione-2-7	C ₁₄ H ₂₆ O ₃	125°/18	234°	1,4584/14°
semicarbazone	C ₁₆ H ₃₂ O ₃ N ₆			
Méthyl-1 diamyl-4-6 cyclohexène-1 one-3	C ₁₇ H ₃₀ O	139°-140°/2,8		1,4760/21°5
Méthyl-1 diamyl-4-6 cyclohexanone-3	C ₁₇ H ₃₂ O	138°-140°/3,5		1,4652/19°

Hétérocycles

Acétyl-2 triméthyl-2-5-6 dihydro-2-3 pyranne	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	86°-88°/20	70°5	1,4572/25°
Oxime	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ N		183°	
semicarbazone	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ N ₃			
Acétyl-2 triméthyl-2-5-6 tétrahydropyranne	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	74°-75°/18	176°	1,4443/27°
semicarbazone	C ₁₁ H ₂₁ O ₂ N ₃			
Acétyl-2 hydroxy-6 triméthyl-2-5-6 tétrahydropyranne	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	150°/20	198°	1,4550/23°
semicarbazone	C ₁₂ H ₂₄ O ₃ N ₆			
Acétyl-2 méthyl-6 diéthyl-2-5 dihydro-2-3 pyranne	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	114°5-115°/43	59°	1,4630/17°
Oxime	C ₁₂ H ₂₁ O ₂ N		422°	
semicarbazone	C ₁₃ H ₂₃ O ₂ N ₃			
Acétyl-2 hydroxy-6 méthyl-6 diéthyl-2-5 tétrahydropyranne	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	158°/15	226°-227°	1,4570/17°
semicarbazone	C ₁₄ H ₂₈ O ₃ N ₆			
Acétyl-2 méthyl-6 di-isopropyl-2-5 dihydro-2-3 pyranne	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	120°-121°/11		1,4610/25°

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) BAYER, *D. R. P.* 242.612 Frdl. 1910-1912, **10**, 1008.
- (2) BATAAFSCHE-PETROLEUM, *E. P.* 436.840.
— — — *F. P.* 788.924.
- (3) SHELL-DEVELOPMENT, *U. S. P.* 2.042.220
- (4) BATAAFSCHE-PETROLEUM, *F. P.* 772.908.
- (5) — — — *E. P.* 435.494.
- (6) FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET MULHOUSE, *B. F.* 861-622.
- (7) MC MAHON et coll. *J. A. C. S.* 1948, **70**, 2971.
- (8) MC GILL, *U. S. P.* 2.198.172.
PESTA et EBEL, *U. S. P.* 2.302.345.
ALLEN et HAURY, *U. S. P.* 2.225.542.
WINGFOOT Corp., *U. S. P.* 2.256.149.
WEIZMAN, *B. P.* 569.373.
- (9) BAYER, *D. R. P.* 223.207 Frdl. 1910-1912, **10**, 1007.
- (10) BAYER, *D. R. P.* 222.551 Frdl. 1910-1912, **10**, 1008.
- (11) STAUDINGER, *Ber.* 1934, **67**, 1773.
- (12) DECOMBE, *C. R.* 1936, **202** 1685.
- (13) MORGAN et HOLMES, *J. C. S.* 1932, 2667.
- (14) MORGAN et GRIFFITH, *J. C. S.* 1937, 841.
- (15) MORGAN; MEGSON et PEPPER, *Chem. Indus.* 1938, **57**, 885.
- (16) EASTMAN KODAK, *U. S. P.* 2.245.567.
- (17) — — — *U. S. P.* 2.283.911.
- (18) DREYFUS et DREWITT, *U. S. P.* 2.378.988.
- (19) QUATTLEBAUM, *U. S. P.* 2.064.564.
- (20) WHITE, *B. P.* 551.219.
- (21) BATAAFSCHE-PETROLEUM, *B. P.* 498.973.
- (22) DEUTCH GOLD-SILBER *Belg. P.* 439.968. *It. P.* 385.719.
- (23) PEPPER, *Brit. Plast. Mould.* 1939, **10**, 609.
- (24) WHITE, *J. C. S.* 1943, **39**, 238.
- (25) COLONGE et CUMET, *Bull. Soc. Chim.* 1947, **14**, 838.
- (26) BOLLE, JEAN et JULLIG, *Mém. Serv. Chim. de l'État*, 1948, **34**, 321.
- (27) ROACH, *J. A. C. S.* 1947, **69**, 2654,

- (28) HAGEMEYER, *J. A. C. S.* 1949, **71**, 1119.
(29) LANDAU et IRANY, *J. of. Org. Chem.* 1947, **12**, 422.
(30) HAYS, HAGER, ENGELMANN et SPURLIN, *J. A. C. S.* 1951, **73**, 5369.
(31) TOLLENS, *A.* 1898, **299**, 316.
(32) STEVENS, *J. A. C. S.* 1935, **57**, 1112.
(33) GRY, *Bull. Soc. Chim.* 1907, **1**, 1042.
(34) KOHLER, *Am. Chem. Journ.* 1907, **38**, 526.
(35) GRY, *Bull. Soc. Chim.* 1908, **3**, 377.
(36) GRIGNARD, *C. R.* 1900, **130**, 1324.
(37) FELLEBERG, *Ber.* 1904, **37**, 3578.
(38) — *Ber.* 1906, **39**, 2064.
(39) PASTUREAU, *C. R.* 1923, **177**, 327.
(40) JACQUEMAIN, *C. R.* 1934, **198**, 483.
(41) ESAFOV, *J. de Chim. Génér. U. R. S. S.* 1939, **9**, 467.
(42) — — — 1940, **10**, 1535.
(43) WHITMORE et collaborateurs, *J. A. C. S.* 1941, **63**, 650.
(44) — — — *J. A. C. S.* 1950, **72**, 53.
(45) GRIGNARD et DUBIEN, *Bull. Soc. Chim.* 1923, **33**, 529.
(46) — — — *Ann. de Chimie*, 1924, **2**, 282.
(47) ESAFOV, *J. de Chim. Gén. U. R. S. S.* 1946, **16**, 650.
(48) COLONGE, *Bull. Soc. Chim.* 1936, **3**, 413.
(49) SMITH, CHASE et RHODES, *J. A. C. S.* 1944, **66**, 1547.
(50) GRIGNARD, *Ann. de Chim. Phys.* 1901, **24**, 433.
(51) COLONGE, *Bull. Soc. Chim.* 1935, **2**, 754.
(52) ESAFOV et coll., *J. de Chim. Gén., U. R. S. S.* 1940, **10**, 1973 ; 1943 **13**, 818 ; 1944, **14**, 84 ; 1946, **16**, 1885.
(53) VAVON et ANZIANI, *Bull. Soc. Chim.* 1927, **41**, 140.
(54) HOMMELIN, *Bull. Soc. Chim. de Belgique*, 1933, **42**, 243.
(55) BÉHAL, *Bull. Soc. Chim.* 1919, **25**, 473.
(56) *Synthèses Organiques* Éd. Française Tome I, p. 234.
(57) — — — — — p. 94.
(58) POWELL, *J. A. C. S.* 1933, **55**, 1153.
(59) SMITH et ROUAULT, *J. A. C. S.* 1943, **65**, 745.
(60) INGOLD, *J. C. S.* 1933, 1120.
— *Chem. Rev.* 1939, **15**, 225.
(61) BARBIER, *C. R.* 1893, **116** 1220 ; *Bull. Soc. Chim.* 1893, **9**, 810 et 1005.
(62) BOUCHARDAT, *C. R.* 1893, **116**, 1253.
(63) BERTRAM et GILDEMEISTER, *J. fur Prakt. Chem.* 1894, **49**, 192.
(64) STEPHAN, *J. fur Prakt. Chem.* 1898, **58**, 111.
(65) HESSE, *J. fur. Prakt. Chem.* 1902, **66**, 502.
(66) SODEN et ZEITSCHEL, *Ber.* 1903, **36**, 265.
(67) SODEN et TREFF, *Ber.* 1906, **39**, 906.
(68) ZEITSCHEL, *Ber.* 1906, 39.
(69) FORSTER et CARDWELL, *J. C. S.* 1913, **103**, 1338.
(70) PRÉVOST, *Ann. de Chimie*, 1928, **10**, 166.
(71) SUNG, Thèse de Lyon, 1923.

- (72) RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1923, **6**, 500.
(73) FISCHER et LOWENBERG, *A.* 1929, **475**, 183.
(74) GOULD et THOMPSON, *J. A. C. S.* 1935, **57**, 340.
(75) RUZICKA et FIRMEINICH, *Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 392.
(76) RUZICKA et MULLER, *Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 416.
(77) MIESCHER et SCHOLZ, *Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 120.
(78) KARRER et RINGIER, *Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 610.
(79) KARRER et coll., *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 581.
(80) — — — 1941, **24**, 639.
(81) — — — 1942, **25**, 29.
(82) — — — 1943, **26**, 1741.
(83) SCHINZ et SIMON, *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 774.
(84) SCHINZ, RUZICKA, SEIDEL et TAVEL, *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 1810.
(85) NAVES, GRAMPOLOFF et BACHMANN, *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 1599.
(86) NASAROW et coll., *Acad. Sciences, U. R. S. S.* 1946, 418.
(87) — — — *J. de Chim. Gén. U. R. S. S.* 1948, **18**, 414.
(88) TIEMANN, *Ber.* 1892, **25**, 1183 ; 1893, **26**, 2711.
(89) SOLONINA, *Bull. Soc. Chim.* 1886, **46**, 816.
(90) PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim.* 1951, **18**, C. 1.
(91) DELABY et SABETAY, *Bull. Soc. Chim.* 1935, **2**, 1716.
(92) LAVEN et MARKER, *J. Biol. Chem.* 1931, **91**, 405.
(93) KNOEVENAGEL, *A.* 1894, **281**, 25.
(94) — — — *A.* 1895, **288**, 321.
(95) — — — *Ber* 1903, **36**, 2131.
(96) — — — *Ber.*, 1904, **37**, 4483.
(97) HANTZSCH, *Ber.* 1885, **18**, 2579.
(98) HANN et LAPWORTH, *J. C. S.* 1904, **85**, 46.
(99) RABE, *Ber* 1903, **36**, 227.
(100) RABE, *Ber* 1904, **37**, 1671.
(101) RABE, *A.* 1904, **332**, 1-24.
(102) SMITH et ROUAULT, *J. A. C. S.* 1943, **65**, 631.
(103) HORNING, DENECKAS et FIELD, *J. of. Org. Chem.* 1944, **9**, 547.
(104) WHITMORE et ROBERTS, *J. Of. Org. Chem.* 1948, **13**, 31.
(105) WIELAND et MIESCHER, *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 2215.
(106) STOBBE, *J. fur Prakt Chem.* 1912, **86**, 209.
(107) RAPSON et ROBINSON, *J. C. S.* 1935, 1285.
(108) RAPSON, *J. C. S.* 1936, 1626.
(109) ASTLE et ZASLOWSKY, *Ind. Eng. Chem.* 1952, **44**, 2867.
(110) ROBINSON et coll, *J. C. S.* 1937, 1576.
(111) — — — *J. C. S.* 1937, 53.
(112) — — — *J. C. S.* 1936, 759.
(113) I. G. FARBEN, *D. R. P.* 714.344.
(114) SKITA, *Ber.* 1920, **53**, 1792.
(115) AUWERS, *A.* 1920, **420**, 84.
(116) CRABALONA, *Bull. Soc. Chim.* 1944, **11**, 70.
(117) DECOMBE, *C. R.* 1937, **205**, 670.

- (118) TIEMANN, *Ber.* 1900, **33**, 2950.
- (119) BREDT, *J. fur Prakt. Chem.* 1911, **83**, 400.
- (120) NOYES et DERICK, *J. A. C. S.* 1909, **31**, 669.
- (121) MOUSSERON et WINTERNITZ, *Bull. Soc. Chim.* 1945, **12**, 71.
- (122) FRANCK, ARMSTRONG, KWIATEK et PRICE, *J. A. C. S.* 1948, **70**, 1379.
- (123) SABATIER et MAILHE, *Ann. de Chimie*, 1907, **10**, 527.
- (124) DECOMBE, *Bull. Soc. Chim.* 1945, **12**, 651.
- (125) UNGNADE et MC. LAREN, *J. of Org. Chem.* 1945, **10**, 29.
- (126) KOTZ, *A.* 1907, **357**, 181.
- (127) LESER, *Ann. de Chim. Phys.* 1912, **26**, 227.
- (128) SKITA, *Ber.* 1923, **56**, 2234.
- (129) GODECHOT et BEDOS, *C. R.* 1924, **178**, 1374.
- (130) TIFFENEAU, *C. R.* 1934, **198**, 1039 ; *C. R.* 1943, **216**, 856.
- (131) HARDING, HAWORTH et PERKIN, *J. C. S.* 1908, **93**, 1943.
- (132) I. G. FARBEN, *D. R. P.* 714.314.
- (133) DUBOIS, *Ann. de Chimie*, 1951, **6**, 450.
- (134) TSATSAS, *Ann. de Chimie*, 1944, **19**, 247.
- (135) BARIL et HAUBER, *J. A. C. S.* 1931, **53**, 1087.
- (136) BAYER, *D. R. P.* 227.476, *Frđl.* 1910-1912, **10**, 1040.
- (137) BAYER, *D. R. P.* 227.477, *Frđl.* 1910-1912, **10**, 1041.
- (138) DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.* 1936, **3**, 612.
- (139) BAYER, *D. R. P.* 233.519, *Frđl.* 1910-1912, **10**, 1011.
- (140) MANNICH, *Arch. der Pharmazie*, 1927, 592.
- (141) CURTAZ, *Arch. der Pharmazie*, 1926, 742.
- (142) BAYER, *D. R. P.* 266.656. *Frđl.* 1912-1914, **11**, 786.
- (143) ALDER, HGFFERMANNs et RUDEN, *Ber.* 1941, **74**, 905.
- (144) WINGFOOT Corporation, *U. S. P.* 2.222.357.
- (145) SHELL DEVELOPMENT, *U. S. P.* 2.435.403.
- (146) I. G. FARBEN, *B. F.* 663.564.
- (147) FARMER et PITKETHLY *J. C. S.* 1938, 11.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
--------------------	---

CHAPITRE PREMIER.

PRÉPARATION DES ALCOYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3	9
A) <i>Introduction.</i>	
B) <i>Partie expérimentale.</i>	

CHAPITRE II.

ACTION DES ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES SUR LA MÉTHYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3.....	13
A) <i>Introduction.</i>	
B) <i>Partie expérimentale.</i>	
I. Action du bromure d'éthylmagnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3.....	16
II. Action du chlorure de tertibutylmagnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3	21
III. Action du bromure de n-butyl magnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3	22
IV. Action du bromure d'isoamyl magnésium sur la méthyl-2 butène-1 one-3	24
C) <i>Comparaison des résultats.</i>	26

CHAPITRE III.

ESSAIS D'ISOMÉRISATION DES ALCOOLS TERTIAIRES - α ÉTHYLÉNIQUES EN ALCOOLS PRIMAIRES - α ÉTHYLÉNIQUES.....	29
A) <i>Introduction.</i>	
B) <i>Partie expérimentale.</i>	
I. Essais d'isomérisation du diméthyl-2-3 pentène-1 ol-3 en diméthyl-2-3 pentène-2 ol-1	33

a) Emploi de l'acide chlorhydrique	33
b) Emploi de l'acide acétique	33
c) Emploi de l'anhydride acétique	34
d) Emploi du mélange acide-anhydride acétique	34
e) Emploi du mélange acide trichloracétique-acide acétique	35
f) Emploi du mélange acide trichloracétique-anhydride acétique	35
g) Emploi du tribromure de phosphore	35
II. Synthèse du diméthyl-2-3 pentène-2 ol-1	36

CHAPITRE IV.

ACTION DU TRIOXYMÉTHYLÈNE, DES ALCOYL-2 BUTÈNE-1 ONE-3 ET DES ALCOYL-2 BUTANOL-1 ONE-3 SUR LES CÉTONES SATURÉES	40
I. Action du trioxyméthylène, de la méthyl-2 butanol-1 one-3 et de la méthyl-2 butène-1 one-3 sur la méthyléthylcétone	40
II. Action de la méthyl-2 butène-1 one-3 et de la méthyl-2 bu- tanol-1 one-3 sur l'acétone	51
III. Action de la butène-1 one-3 et de la butanol-1 one-3 sur l'a- cétone	54
IV. Action du trioxyméthylène, de l'éthyl-2 butanol-1 one-3 et de l'éthyl-2 butène-1 one-3 sur la méthylpropylcétone	55
V. Action du trioxyméthylène sur la méthylhexylcétone	57
VI. Essai de condensation, du trioxyméthylène, de la méthyl-2 pentanol-1 one-3 et de la méthyl-2 pentène-1 one-3 sur la diéthylcétone	58
VII. Action de la méthyl-2 butène-1 one-3 sur la cyclohexanone ..	58
VIII. Essai de condensation de la méthyl-2 butène-1 one-3 sur l' α - indanone	61
IX. Essai de condensation de la cyclohexanone avec l'oxyde de mésityle	61

CHAPITRE V.

EMPLOI DES ALCOYLS-2 BUTÈNE-1 ONE-3 EN SYNTHÈSE DIÉNIQUE	63
A) <i>Introduction.</i>	
B) <i>Partie expérimentale.</i>	
I. Synthèse diénique avec la méthyl-2 butène-1 one-3	67
II. Synthèse diénique avec l'éthyl-2 butène-1 one-3	73
III. Synthèse diénique avec l'isopropyl-2 butène-1 one-3	75
IV. Synthèse diénique entre le diméthyl-2-3, butadiène-1-3 et la méthyl-2 butène-1 one-3	75
CONCLUSIONS	78
COMPOSÉS NOUVEAUX PRÉPARÉS	83
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	85
TABLE DES MATIÈRES	89

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES NOUVEAUX ÉLÉMENTS CHIMIQUES

VU :

LES MEMBRES DU JURY,

MM. DEJARDIN
PRETTRE
COLONGE
MOUSSA

VU ET APPROUVÉ :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE LYON,
R. DOUIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 28 mars 1953.

LE RECTEUR,
PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ
A. ALLIX

Imprimerie Emmanuel VITTE
177, Avenue Félix-Faure, 177

— 48.810 —
